

**Berechnung und Modellierung eines
intermolekularen Wechselwirkungspotentials
für das Wasserdimer mit Hilfe
symmetrieadaptierter Störungstheorie**

Dissertation

**zur Erlangung Doktorgrades
der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-
im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen**

**Vorgelegt von
Martin Torheyden
aus Haselünne
2005**

1. Gutachter:	Prof. Dr. G. Jansen
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Zellner
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. R. Boese
Tag der Disputation:	23.03.2005

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mir während der Zeit der Anfertigung dieser Arbeit beigestanden haben. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Mitarbeiter des Institutes für theoretische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf und der Arbeitsgruppe Theoretische Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen (Campus Essen) zu erwähnen, die für ein ausgezeichnetes Betriebsklima gesorgt haben. Dank gebührt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Domcke, der mir erlaubt hat, die Rechnerkapazitäten am Institut für theoretische Chemie in Düsseldorf zu nutzen. Insbesondere möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Marian bedanken, die als Nachfolgerin von Herrn Prof. Dr. Domcke mir auch dann noch Rechnerkapazität und Gastfreundschaft am Institut für theoretische Chemie in Düsseldorf geboten hat, als ich diese Arbeit in Essen fortgesetzt habe. Dank gebührt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Zellner für die Übernahme des Koreferates dieser Arbeit. Ganz besonderer Dank gilt jedoch Herrn Prof. Dr. Jansen, ohne dessen nette und intensive Betreuung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und meinen Eltern, die während der gesamten Zeit dieser Arbeit immer für mich da waren.

Inhaltsverzeichnis

I	Hintergründe	1
1	Einleitung	3
2	Qualitätstests für intermolekulare Potentialenergieflächen des Wasserdimers	11
2.1	Stationäre Punkte der Potentialenergiefläche und Vibrations-Rotations-Tunnel-Spektren (VRT-Spektren).	11
2.2	Die Paarverteilungsfunktion des flüssigen Wassers	12
2.3	Der zweite Virialkoeffizient des Wassers	17
3	Störungstheoretische Methoden zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsbeiträge	21
3.1	Statische und dynamische Ladungsdichte-Responsefunktionen	21
3.2	Langreichweitige intermolekulare Störungstheorie	23
3.3	Kurzreichweitige intermolekulare Wechselwirkungsenergiebeiträge: Berücksichtigung der Austauschenergiebeiträge durch symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT)	26
4	Supermolekulare Methoden zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien	29
II	Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien des Wasserdimers mit ab-initio-Verfahren	33
5	Untersuchung des Einflusses von Bondfunktionen und unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen auf intermolekulare Wechselwirkungsenergiebeiträge	35
5.1	Bondfunktionen	36
5.2	Für die Untersuchungen verwendete Beispielgeometrien und Basissätze	36
5.3	Einfluß von Bondfunktionen auf supermolekulare Wechselwirkungsenergien	38
5.3.1	Einfluß der Bondfunktionen auf die supermolekularen Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien	38
5.3.2	Einfluß der Bondfunktionen auf die supermolekularen frozen core MP2 - Wechselwirkungsenergien	40
5.4	Einfluß der Bondfunktionen auf die SAPT - Wechselwirkungsenergiebeiträge	42
5.4.1	Einfluß der Bondfunktionen auf die Hartree-Fock-Einzelbeiträge zur Wechselwirkungsenergie	42

5.4.2	Einfluß der Bondfunktionen auf die Korrelationsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie	42
5.5	Konvergenz der SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge mit Basis-Teilsätzen	43
5.5.1	Elektrostatische Beiträge	43
5.5.2	Induktionsbeiträge	49
5.5.3	Dispersionsbeiträge	49
5.5.4	Basis-Teilsatz-Kombinationsschema	49
5.6	Einfluß der Positionen der Bondfunktionen auf die SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge	50
5.6.1	Einfluß der Position der Bondfunktionen auf die Energiebeiträge der intermolekularen Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie	50
5.6.2	Einfluß der Position der Bondfunktionen auf die korrelierten Energiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie	51
5.7	Vergleich der Korrelationsverfahren	52
5.7.1	Core-Korrelationsbeiträge	52
5.7.2	Übereinstimmung der Wechselwirkungsenergien, die mit den unterschiedlichen Korrelationsverfahren berechnet wurden	52
5.7.3	Vergleich von SAPT und CCSD(T)	54
5.8	Bemerkung zur Verwendung der CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien als Referenz	55
6	Ergebnisse der supermolekularen Rechnungen mit dem IO241-Basissatz	57
6.1	Gesamtwechselwirkungsenergien bei der intermolekularen Potentialminimumsgeometrie nach Klopper et al.	58
6.2	Untersuchung der Konvergenz einzelner SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge der intermolekularen Potentialminimumsgeometrie mit Hilfe von Rechnungen mit dem IO249-Basissatz	58
6.3	Vergleich der unterschiedlichen Basissätze und Korrelationsverfahren an den Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers.	64

III Konstruktion einer intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers 69

7	Partitionierung der SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie in Energiebeiträge, die getrennt durch Fitmodelle zu beschreiben sind	71
8	Die elektrostatischen Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie	73
8.1	Multipolentwicklung der langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträge	73
8.1.1	Entwicklung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in kartesische Multipolmomente	73
8.1.2	Entwicklung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in sphärische Multipolmomente	76
8.2	Zu den Ladungs-Überlappungseffekten bei der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie	80
8.2.1	Berücksichtigung von Ladungs-Überlappungseffekten durch Dämpfung des $1/R$ -Terms im elektrostatischen Wechselwirkungstensor mit Hilfe von Funktionen, die denen von Ohno und Klopman ähneln	81

8.2.2	Modifikation des elektrostatischen Wechselwirkungstensors der Multipolentwicklung nach Thole	83
8.2.3	Aufspaltung des Coulomb-Operators in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Anteil	84
8.2.3.1	Integration über den kurzreichweitigen Anteil	84
8.2.3.2	Reihenentwicklung des langreichweitigen Anteils in kartesische Momente	85
8.2.3.3	Reihenentwicklung des langreichweitigen Anteils in Legendre-Polynome	85
8.2.3.4	Berechnung des Potentials des langreichweitigen Anteils . . .	87
8.2.3.5	Berechnung der Zweizentren-Entwicklung des langreichweitigen Anteils	88
8.3	Modellierung der elektrostatischen Wechselwirkung durch Anpassung von Funktionen an Slaterintegrale	100
8.3.1	Morsepotential	100
8.3.2	Pöschl-Teller-Potential	100
8.3.3	Rydbergpotential	101
8.3.4	Varshni-III-Potential	101
8.3.5	Fit der Potentiale an die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit Slater-1s-Ladungsverteilungen	101
8.4	Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie durch orientierungsabhängige Morsefunktionen ohne oder mit Dämpfung	102
8.5	Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie durch Fit der Elektronendichte	104
8.5.1	Fit der Elektronendichte an Slaterfunktionen	107
8.5.2	Fit der Elektronendichte an Gaußfunktionen	109
8.5.2.1	Resultat des Fits der Elektronendichte an Gaußfunktionen . .	114
8.5.2.2	Vergleich der Elektronendichte-Fits mit dem Resultat eines Coulomb-Fits von einem Standard-Quantenchemie-Programm mit der gleichen Fitbasis	118
9	Die Austauschenergiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie	123
9.1	Fit der Austauschwechselwirkungsenergie nach Modellen, die dem von Stone ähneln	123
9.2	Fit der elektrostatischen Austausch-Wechselwirkungsenergie durch Skalierung der Ladungsüberlappung	128
10	Die Induktionsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie	131
10.1	Multipolentwicklung der Induktionsenergien	131
10.2	Linear-response-induzierte Dichten auf Hartree-Fock-Niveau	132
10.3	Beschreibung der Induktionsenergien durch eine dichtegefitte statische Dichte-Responsefunktion	137
10.4	Modellierung der austauschkorrigierten Induktionsenergien durch eine gedämpfte Multipolentwicklung plus zusätzliche exponentiell abfallende Funktionen . .	143
10.5	Fit der supermolekularen Korrektur zur Hartree-Fock-Energie	144
10.6	Fit des Charge-Transfer-Beitrages	147

11 Die Dispersionsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie	149
11.1 Multipolentwicklung der Dispersionsenergien	149
11.2 Modellierung der Dispersionsenergien durch eine gedämpfte Multipolentwicklung plus zusätzliche exponentiell abfallende Funktionen	151
12 Die intermolekulare Gesamtwechselwirkungsenergie des Wasserdimers	155
12.1 Die Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem Stone-Modell für die elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergie	155
12.2 Die Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem skalierten Überlappings-Modell für die elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergie	157
12.3 Vergleich der zweiten Virialkoeffizienten	165
13 Zusammenfassung	169
A Für die Untersuchung der Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze verwendete Geometrien	187
B Stationäre Punkte der gefitteten Potentialenergiefläche	189
C Untersuchte Geometrien	191
D Parameter der in dieser Arbeit konstruierten Modellpotentiale	205
E Numerische Daten zur Konvergenz der SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge mit Basisfunktions-Teilsätzen	219
F Das OOFit-Programm	229
F.1 Aufbau von OOFit	229
F.2 Funktionalitäten von OOFit	230
G Quantentheorie des Drehimpulses	231
G.1 Legendre-Funktionen und Kugelflächenfunktionen	231
G.1.1 Reelle Kugelflächenfunktionen	233
G.1.2 Von den Kugelflächenfunktionen abgeleitete Funktionen	233
G.1.3 Additionstheoreme	234
G.1.4 Die \mathcal{Y}_{lm} und $\mathcal{Y}_{l\kappa}$ ausgedrückt durch kartesische Komponenten	235
G.2 Quantenmechanische Rotationsoperatoren	236
G.2.1 Wahl der Eulerwinkel	236
G.2.1.1 Passive Rotationen	236
G.2.1.2 Aktive Rotationen	237
G.2.1.3 Vergleich der obigen Konventionen für aktive und passive Rotationen	238
G.2.2 Rotationsoperatoren in der Quantenmechanik - Wignersche Rotationsmatrizen	238
G.2.3 Kopplung von Drehimpulsen - Wigner-3j-Symbole	239
H Konventionen in den Formeln	241

Teil I

Hintergründe

Kapitel 1

Einleitung

Wasser ist nicht nur die auf der Erde am häufigsten vorkommende Flüssigkeit, Wasser ist auch von großer Wichtigkeit als Lösungsmittel für Salze und polare Moleküle aufgrund seiner Polarität und starken Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. So ist das Wasser von großer Bedeutung in der Biochemie, weil es als Lösungsmittel die Struktur und Reaktivität der gelösten Biomoleküle stark beeinflusst. Es gilt sogar als weitgehend gesichertes Erkenntnis, daß ohne Wasser kein Leben existieren kann. Doch nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als reine Substanz weist Wasser vor allem aufgrund seiner Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen charakteristische und sogar anormale Eigenschaften auf, die auch heute noch nicht vollständig verstanden werden. Angesichts dieser beschriebenen Umstände ist es wenig verwunderlich, daß das Wasser Gegenstand regen Interesses ist, wie auch die Existenz zahlreicher Monographien [1, 2, 3, 4], Reviews [5, 6] und sogar populärwissenschaftlicher Literatur [7] belegt.

Wichtige Aussagen über die Struktur und die thermodynamischen Eigenschaften des flüssigen Wassers lassen sich anhand von Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Simulationen machen [8]. Zahlreiche Simulationen des flüssigen Wassers mit unterschiedlichen Modellpotentialen werden in einer Reihe von Übersichtsartikeln vorgestellt [9, 10, 11, 12]. Die erste Computersimulation des flüssigen Wassers wurde von Rahman et al. durchgeführt [13]. In diesem Fall wurde ein Punktladungsmodell für die intermolekularen Wechselwirkungen des Wassers verwendet, wie es für Computersimulationen sehr beliebt ist. Bei solchen Punktladungsmodellen verteilt man bis zu fünf Punktladungen auf unterschiedliche Positionen des Wassermonomers. Zusätzlich zu den elektrostatischen Wechselwirkungen läßt man zwischen diesen Punktladungspositionen Lennard-Jones 6–12-Potentiale wirken [12]. Die Parameter dieser Modellpotentiale werden nicht durch einen Fit an ab-initio-berechnete Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche bestimmt, sondern so angepasst, daß sie bestimmte thermodynamische Eigenschaften des Wassers reproduzieren. Diese Potentiale sind somit effektive Potentiale, in denen Effekte der Quantenmechanik auf die Bewegung der Wassermoleküle und Effekte der Polarisierbarkeit der Monomere enthalten sind, falls letztere nicht explizit in dem Modellpotential berücksichtigt werden [12]. Die beschriebenen Modelle können, wie bereits angedeutet, um die Effekte der Polarisierbarkeit der Ladungsverteilungen der Monomere erweitert werden, wobei auch hier die Parameter in der Regel wieder an die thermodynamischen Eigenschaften des Wassers angepasst werden. Die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Monomere gilt als wichtig, wenn große Bereiche der Temperatur bzw. des Druckes simuliert werden sollen oder heterogene chemische Systeme vorliegen [12]. Ferner existieren Modelle, in denen die Deformierbarkeit der Monomere durch von außen auf diese wirkende Kräfte berücksichtigt wird. Effektive Punktladungsmodelle reproduzieren teilweise recht gut die *OO*-Paarverteilungsfunktion und

die thermischen Eigenschaften des flüssigen Wassers unter Umgebungsbedingungen. Polarisierbare Modelle sind zum Teil in der Lage, die Dichte des flüssigen Wassers über einen weiten Temperaturbereich zu reproduzieren.

Es gibt jedoch Fälle, in denen diese effektiven Potentiale versagen und bei denen Quanteneffekte berücksichtigende Pfadintegral-Simulationen mit an ab-initio-Punkten gefitteten Potentialen, wie Pfadintegral-Monte-Carlo-Verfahren [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23], Pfadintegral-Molekulardynamik- (PIMD-) Simulationen [24] und Centroid-Molekulardynamik- (CMD-) Simulationen [25, 26, 27, 28] oder ab-initio-MD-Simulationen, also Car-Parinello Molekulardynamik- (CPMD-) Simulationen [29] vielversprechender erscheinen. So versagen z.B. die effektiven Potentiale bei der Beschreibung der *OH*- und *HH*-Paarverteilungsfunktionen und des Verhaltens des Wassers im superkritischen Bereich [12]. In diesem Bereich tendieren die nicht polarisierbaren effektiven Potentiale dazu, die thermischen Eigenschaften wie die Dichte, die isobare Wärmekapazität und die isotherme Komprimierbarkeit gut zu reproduzieren, während die Paarverteilungsfunktionen eher schlecht beschrieben werden. Die polarisierbaren effektiven Potentiale zeigen die entgegengesetzten Tendenzen: Die Paarverteilungsfunktionen werden hier in der Regel gut reproduziert, während die thermischen Eigenschaften in der Regel schlecht beschrieben werden [12]. Allgemein ist bei den effektiven Potentialen oft unklar, inwieweit sie auf Druck- bzw. Temperaturbereiche übertragbar sind, die weit von denen entfernt sind, in denen sie parametrisiert wurden.

An dieser Stelle seien die Vor- und Nachteile der erwähnten Pfadintegral-Simulationsverfahren auf der einen Seite und der Car-Parinello Molekulardynamik-Simulationen auf der anderen Seite gegeneinander abgewägt. Ein Problem der Pfadintegral-Simulationsverfahren ist, daß sie hohe Anforderungen an das intermolekulare Wechselwirkungspotentialmodell stellen. So ist bekannt [30], daß in Wasserclustern Dreikörper-Wechselwirkungsenergien einen Anteil an der Gesamtwechselwirkungsenergie von etwa 20 % haben und Vier- und Fünfkörper-Wechselwirkungsenergien einen Anteil von etwa 5 %. Dies bedeutet, daß ein intermolekulares Wechselwirkungspotential für Pfadintegral-Simulationsverfahren zumindest die Dreikörperwechselwirkungen hinreichend genau beschreiben sollte [31], was ein kompliziertes Problem ist und bislang nur mit einer geringen Genauigkeit gelöst werden konnte [32, 33]. Es ist allerdings anzumerken, daß bereits ein großer Teil der Dreikörperwechselwirkungen durch die Berücksichtigung der molekularen Polarisierbarkeiten beschrieben werden kann. Zudem ist es wünschenswert, daß das intermolekulare Modellpotential in der Lage ist, die Deformation der Monomere als Folge der intermolekularen Wechselwirkungen zu beschreiben. Ein weiterer Nachteil der Pfadintegral-Simulationsverfahren ist, daß sie nicht das Tunneln der Protonen zwischen den Wassermolekülen beschreiben können. CPMD-Simulationen haben kein Problem mit der Beschreibung des Tunnelns der Protonen und der Deformation der Monomere. Zudem hat man hier nicht das Problem, eine intermolekulare Potentialenergiefläche konstruieren zu müssen. Dies ist allerdings auch ein Nachteil, denn das intermolekulare Wechselwirkungspotential der CPMD-Verfahren stammt von Dichtefunktional-Rechnungen, die dafür bekannt sind, daß sie nicht sehr gut intermolekulare Wechselwirkungspotentiale beschreiben. So läßt sich mit den gängigen gradientenkorrigierten (Hybrid-) Dichtefunktionalen der langreichweitige Teil der Dispersionsenergie gar nicht erfassen ([34], Kapitel 12.4). Zudem sind CPMD-Verfahren sehr rechenaufwendig und benötigen sehr kurze Zeitschritte, so daß nur kleine, wenn auch im Fall des Wassers hinreichend große [12] Systeme über verhältnismäßig kurze Zeiträume hinweg simuliert werden können. Dies bereitet Probleme bei der Untersuchung von Meßgrößen, die lange Simulationszeiten benötigen, wie z.B. Dielektrizitätskonstanten.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß bei dem normalen CPMD-Simulationsverfahren Quanteneffekte auf die Bewegung der Kerne nicht berücksichtigt werden. Dieser

Nachteil wird durch das ab-initio-Pfadintegral-Molekulardynamik-Simulationsverfahren [35, 36] und durch das ab-initio-Centroid-Molekulardynamik-Simulationsverfahren [37] behoben.

Allgemein läßt sich sagen, daß im Falle des Wassers sowohl die Ergebnisse der Pfadintegral-Simulationsverfahren [38, 39, 40, 41, 42, 43] als auch der CPMD-Simulationen [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51] bzw. der ab-initio-Pfadintegral-Molekulardynamik-Simulationen [52] vielversprechend sind. Erwähnenswert sind ferner noch die ab-initio-Pfadintegral-Molekulardynamik-Simulationen zum Protonentransfer im flüssigen Wasser [53, 54].

Die Simulationen des flüssigen Wassers haben gezeigt, daß dessen Struktur stark durch Wasserstoffbrückenbindungen geprägt ist (vgl. Abschnitt 2.2) und daß hier starke Tendenzen bestehen, Wasserclustern ähnelnde Strukturen zu bilden. Da, wie unten beschrieben, Möglichkeiten vorhanden sind, diese Cluster im Überschall-Molekularstrahl bei tiefen Temperaturen spektroskopisch zu charakterisieren, ist großes Interesse an der Struktur und Energetik von Wasserclustern vorhanden. Die bisherigen Untersuchungen zu Wasserclustern werden in einigen Übersichtsartikeln umfassend [55, 56, 57] dargestellt. Vor allem das Wassertrimer ist von großem Interesse, weil es eingehend spektroskopisch untersucht wurde, wie ein Übersichtsartikel [58] belegt. Dieser Tatsache entsprechend wurden verhältnismäßig viele ab-initio-Untersuchungen an diesem System durchgeführt [59, 60, 30, 61, 62, 63]. Das Wassertetramer wurde von Schütz et. al. [64, 61], Hodges et al. [30] und Xantheas et al. [63] mit ab-initio-Verfahren charakterisiert. Ab-initio-Untersuchungen vom Wasserpentamer wurden von Wales et al. [65], Hodges et al. [30] und Xantheas et al. [63] durchgeführt. Für Clustergrößen ab dem Wasserhexamer wurden zur Charakterisierung hauptsächlich Modellpotentiale verwendet [66], wie z.B. TIP4P von Jorgensen et al. [67] und das ASP-W4-Potential von Milot et. al. [68]. Außerdem wurden Untersuchungen von Clustern mit den TTM2-R [69] und TTM2-F [70] Potentialen von Burnham et al. durchgeführt. Bei Clustergrößen größer als dem Wasserpentamer sind vor allem das Hexamer und das $(H_2O)_{20}$ von Interesse. Inzwischen sind ab-initio-Untersuchungen vom Wasserhexamer [63], vom Wasseroctamer [71] und sogar vom $(H_2O)_{20}$ [72] bekannt.

Der mit Abstand am gründlichsten untersuchte Wassercluster ist das Wasserdimer. An dieser Stelle soll lediglich auf die neueren und genaueren ab-initio-Rechnungen am Wasserdimer eingegangen werden. Für einen Überblick der älteren Arbeiten sei auf den Übersichtsartikel [73] verwiesen. Im Vorgriff auf die Erörterungen in Kapitel 4 sei an dieser Stelle erwähnt, daß bei allen supermolekularen Berechnungen von intermolekularen Wechselwirkungsenergien die entsprechenden Energiedifferenzen nach dem Counterpoise-Verfahren von Boys et al. [74] (4.2) gebildet werden sollten, um den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) [75, 76] zu vermeiden.

Während lange Zeit die mit ab-initio-Verfahren berechneten intermolekularen Wechselwirkungsenergien der Minimumsgeometrie des Wasserdimers (Kapitel 2.1, Abbildung 2.1, Nr. 1) Werte lieferten, die weit von dessen vermuteter wirklicher Wechselwirkungsenergie entfernt waren, haben in letzter Zeit Basissatz-Extrapolationsverfahren [77, 78, 79], Rechnungen mit sehr großen Basissätzen [80] und Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung mit expliziter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Wellenfunktion von den Elektron-Elektron-Abständen (MP2-R12) [81] eine enorme Verbesserung der Genauigkeit der Wechselwirkungsenergien erbracht. So ergab eine störungstheoretische Møller-Plesset-Rechnung zweiter Ordnung mit nicht korrelierten core-Elektronen (MP2 frozen core) in der aug-cc-pV5Z-Basis (insgesamt 574 kontrahierte Basisfunktionen) [79] eine Counterpoise-korrigierte Wechselwirkungsenergie von -20.28 kJ/mol und eine praktisch BSSE-freie MP2-R12-Rechnung mit 444 Basisfunktionen an der gleichen Geometrie eine Wechselwirkungsenergie von -20.51 kJ/mol.

Von van Duijneveldt-van de Rijdt et al. [82] wurde schließlich ein wechselwirkungsoptimierter Basissatz mit 249 Funktionen für die Minimumsgeometrie des Wasserdimers entwickelt,

auch als IO249-Basis bezeichnet, die Wechselwirkungsenergien des Wasserdimers liefert, die nicht weit vom Basissatzlimit entfernt sind. Dieser Basissatz wurde von Klopper et al. zur Optimierung einer Minimumsgeometrie des Wasserdimers verwendet [83]. Bei dieser Geometrie ergibt sich nach der Coupled-Cluster-Theorie mit Singles-, Doubles- und nichtiterativer störungstheoretischer Korrektur für die Triples-Anregungen (CCSD(T)) eine Wechselwirkungsenergie für das Wasserdimer in dem IO249-Basissatz mit korrelierten Core-Elektronen von -20.89 kJ/mol. Die wirkliche Tiefe des intermolekularen Wasserdimer-Potentials wurde von Klopper et al. [83] auf -21.0 ± 0.2 kJ/mol geschätzt.

Der IO249-Basissatz enthält einen Basissatz an dem Wasserstoffbrücken-Wasserstoffatom, der größer ist als der der anderen Wasserstoffatome und einen Bondfunktionensatz, der sich in der Mitte zwischen dem Wasserstoffbrücken-Wasserstoff- und -Sauerstoffatom befindet. Deshalb ist dieser Basissatz eigentlich nur für die Minimumsgeometrie des Wasserdimers brauchbar. Symmetrisiert man den IO249-Basissatz, indem man den kleineren Wasserstoff-Basissatz für alle Wasserstoffatome verwendet und die Bondfunktionen in die Mitte zwischen die beiden Sauerstoffatome schiebt, erhält man einen Basissatz mit 241 Basisfunktionen, in dieser Arbeit als IO241 bezeichnet, der ebenfalls sehr gute Werte für die intermolekulare Wechselwirkungsenergie liefert (vgl. Tabelle 6.1 in Kapitel 6.1).

Spektroskopisch wurde das Wasserdimer zunächst mit Mikrowellen-Spektroskopie [84], später mit Infrarotspektroskopie [85, 86] und mit Spektroskopie im fernen Infrarotbereich charakterisiert [87, 88, 89, 90]. Im Wasserdimer können die Monomere zwischen acht äquivalenten Minima durch die sie trennenden Barrieren tunneln, was zu Tunnelaufspaltungen bei den Vibrationsniveaus führt und sich in den Spektren im fernen Infrarotbereich beobachten läßt. Die niedrigste Barriere und damit die größte Tunnelaufspaltung von etwa 10 cm^{-1} hat das sogenannte Akzeptor-Tunneln, welches über den stationären Punkt Nr. 2 aus Abbildung 2.1 von Kapitel 2.1 verläuft. Der Donor-Akzeptor-Austausch verläuft über den stationären Punkt Nr. 4 aus derselben Abbildung und verursacht eine Tunnelaufspaltung in einer Größenordnung von 1 cm^{-1} . Das Donor- oder Bifurkationstunneln verläuft über den stationären Punkt Nr. 9. Dieses hat die höchste Tunnelbarriere und verursacht keine Tunnelaufspaltungen, sondern nur eine Verschiebung der Schwingungsenergieniveaus. Oft nennt man die Infrarotspektren in dem Bereich, in dem diese Tunnelaufspaltungen auftreten, auch Vibrations-Rotations-Tunnelspektren oder kurz VRT-Spektren. Eine Übersicht über die Spektren des Wasserdimers und -trimers findet man in einem Artikel von Wormer et al. [91].

Anhand der bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel kann man erkennen, wie wichtig eine genaue intermolekulare Potentialenergiefläche des Wasserdimers ist: Sie ist Voraussetzung (neben dem intermolekularen Mehrkörperwechselwirkungspotential, das zusätzlich erforderlich ist) für die Durchführbarkeit von genauen Molekulardynamik-Simulationen. Ferner benötigt man eine intermolekulare Potentialenergiefläche des Wasserdimers für die Geometrieoptimierung von großen Wasserclustern und für die Berechnung der Vibrations-Rotations-Tunnelspektren kleiner Wassercluster [92]. Die Anzahl der bereits vorhandenen intermolekularen Potentialenergieflächen für das Wasserdimer ist so groß, daß eine vollständige Beschreibung oder auch nur Erwähnung aller Potentialenergieflächen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Stattdessen sei hier hauptsächlich auf die Potentialenergieflächen eingegangen, die für einen Vergleich mit der in dieser Arbeit entworfenen Potentialenergiefläche interessant sind. Dies sind hier insbesondere nicht die bereits erwähnten an thermodynamische Daten des Wassers gefitteten effektiven Potentiale, sondern die an ab-initio-berechnete Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers gefitteten Modellpotentiale. Für einen vollständigeren Überblick sei auf [10, 68, 93] und die dort zitierten Referenzen verwiesen. Ein an ab-initio-Punkte gefittetes Potential, das Ausgangspunkt für viele intermolekulare

Wasserdimer-Wechselwirkungspotentiale geworden ist, ist das MCY-Potential [94], das neben den Punktladungswechselwirkungen noch isotrope, exponentiell abfallende Atom-Atom-Terme enthält. Viele Potentiale [93] sind stark an der Multipolentwicklung orientiert. Bei der Multipolentwicklung der Induktionsenergien lassen sich entweder ab-initio-berechnete Multipol-Multipol-Polarisierbarkeiten verwenden oder aus den elektrostatischen Potentialen und Induktionsenergien bestimmte Multipol-Multipol-Polarisierbarkeiten. Die multipolentwickelten Dispersions- und Induktionsenergien lassen sich als C_n/R^n -Entwicklungen schreiben. Hierbei werden diese $1/R^n$ -Entwicklungen oft durch Multiplikation mit R -abhängigen Funktionen gedämpft. In der Literatur sind viele solcher Dämpfungsfunktionen, vor allem für die Dispersionsenergie, zu finden, sollen aber an dieser Stelle nicht beschrieben werden. Am häufigsten werden die Dämpfungsfunktionen von Tang und Toennies verwendet [95].

Ein Beispiel für ein stark an der Multipolentwicklung orientiertes Potential ist das ASP-W4-Potential von Millot et al. [68]. Dieses Potential enthält die multipolentwickelten elektrostatischen- und Induktionswechselwirkungsenergien sowie eine mit Tang-Toennies-Funktionen gedämpfte $1/R^n$ -Entwicklung für die Dispersionsenergie. Die Charge-Transfer- und die Austauschwechselwirkungsenergien wurden durch anisotrope exponentiell abfallende Funktionen gefittet.

Erwähnenswert unter den neueren Potentialen sind das SAPT-5s-Potential und die hiervon abgeleiteten Potentiale [96, 97, 98, 32, 33]. Dieses Modellpotential enthält 5 unterschiedliche Typen von Positionen, an denen Punktladungen positioniert sind, deren Wechselwirkungsenergie durch Tang-Toennies-Funktionen gedämpft wird. Ferner wirken zwischen diesen Punkten isotrope, exponentiell abfallende Wechselwirkungsenergiebeiträge. Die Induktions- und Dispersionswechselwirkungsenergiebeiträge werden durch C_n/R^n -Terme mit $n = 6, 8, 10$ modelliert. Das SAPT-5s-Potential läßt sich mit geringem Rechenaufwand berechnen, enthält etwa 60 Parameter und wurde an 2510 ab-initio-Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers gefittet. Um die Vibrations-Rotations-Tunnelaufspaltungen besser zu reproduzieren wurden die Fitparameter des SAPT-5s-Potentials rejustiert. Dieses neue Potential, das die Vibrations-Rotations-Tunnelaufspaltungen gut und den zweiten Virialkoeffizienten des Wassers nicht so gut wie SAPT-5s, aber immer noch befriedigend wiedergibt, wird als SAPT-5st bezeichnet. Inzwischen wurde auch der Versuch unternommen, dieses Modell mit flexiblen Monomeren zu verwenden [98].

Von Burnham et al. wurde eine Reihe von Potentialen entworfen, die auf dem Thole-Modell für den elektrostatischen Wechselwirkungstensor für "verschmierte" Punktladungen [99] beruht: TTM [100], TTM2-R [69] und TTM2-F [70]. Diese Modelle verwenden für die elektrostatische und die Induktionswechselwirkungsenergie den nach dem Thole-Modell modifizierten elektrostatischen Wechselwirkungstensor und für die Dispersionswechselwirkungsenergie eine C_n/R^n -Entwicklung mit $n = 6, 10, 12$. Das TTM2-F-Potential ist das entsprechende Potential mit flexiblen Wassermolekülen.

Darüber hinaus existieren intermolekulare Potentialenergieflächen für das Wasserdimer, die unter Berücksichtigung der Daten der Vibrations-Rotations-Tunnelspektren erstellt wurden [101, 102].

Keine der bislang bekannten intermolekularen Potentialenergieflächen des Wasserdimers wurde an die getrennten, physikalisch bedeutsamen Einzelbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie wie den elektrostatischen, den Induktions-, den Dispersions- und den Austauschenergiebeitrag gefittet. Daher geben die meisten intermolekularen Wechselwirkungspotentiale zwar verhältnismäßig gut die gesamte Wechselwirkungsenergie des Wasserdimers wieder, jedoch liefern die Terme, die in diesen Potentialen die genannten Einzelbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie darstellen sollen, Energiewerte für diese Einzelbeiträge,

die mit denen der entsprechenden ab-initio-berechneten Beiträge nur schlecht übereinstimmen [103]. Damit entsprechen diese Potentialenergieflächen nicht den physikalischen Modellvorstellungen, die ihre analytische Form bestimmt haben.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, diesem Mangel abzuhelpfen und ein Wechselwirkungspotential zu bestimmen, welches die intermolekular störungstheoretisch begründete Aufspaltung der Gesamt-Wechselwirkungsenergie in Einzelbeiträge vernünftig widerspiegelt. Damit verknüpft sich insbesondere auch die Hoffnung, Mehrkörper-Induktionsenergien als den bedeutendsten Teil der Mehrkörper-Wechselwirkungsenergien zuverlässiger beschreiben zu können. Die erwähnten Einzelbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie wurden in dieser Arbeit mit dem Programmpaket zur symmetrieadaptierten Störungstheorie (SAPT) von Jeziorski et al. [104, 105, 106] berechnet. Zuvor wurden jedoch zunächst die Genauigkeit von SAPT und unterschiedlicher Basissätze für das Wasserdimer getestet, wobei die Aufteilung der Gesamt-Wechselwirkungsenergie in Einzelbeiträge bei SAPT sehr nützliche Hintergrundinformationen lieferte.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst wird ein Überblick über den theoretischen Hintergrund der in dieser Arbeit verwendeten Verfahren und Größen zum Testen einer intermolekularen Potentialenergiefläche und der Anwendung störungstheoretischer Methoden zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen gegeben. Hierauf folgen Kapitel, die sich mit der Genauigkeit von ab-initio-Rechnungen am Wasserdimer beschäftigen. Das SAPT-Verfahren erlaubt es, die durch das Potential des anderen Monomers gestörten Monomerwellenfunktionen in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des vollen Dimer-Basissatzes relaxieren zu lassen [107]. In diesen Kapiteln wird untersucht, wie sich die Verwendung von Bondfunktionen, d.h. eines Satzes von Basisfunktionen, der nicht auf bestimmten Atomen, sondern in der zwischenmolekularen Region positioniert ist [108, 109, 110, 111, 112], und von unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen auf die Genauigkeit der jeweiligen SAPT-Einzelenergiebeiträge auswirkt. Zudem wird das Konvergenzverhalten der SAPT-Einzelenergiebeiträge mit der Größe des Basissatzes untersucht. Schließlich wird getestet, wie gut unterschiedliche Basissätze und Korrelationsverfahren bei all den Dimer-Geometrien übereinstimmen, die für den Fit der in dieser Arbeit vorgestellten intermolekularen Potentialenergiefläche verwendet wurden. Auf die Kapitel zur Genauigkeit der ab-initio-Wasserdimer-Rechnungen folgen Kapitel, die die theoretischen Modelle zur Beschreibung unterschiedlicher Einzelenergiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie kurz vorstellen und die betreffenden Fitmodelle beschreiben. Anschließend wird die Qualität der Fitmodelle für die betreffenden Einzelenergiebeiträge getestet, z.B. durch Vergleich mit den entsprechenden SAPT-Werten an den für den Fit verwendeten Dimer-Geometrien und gegebenenfalls an Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche, die nicht in den Fit einbezogen wurden. Auf diese Weise werden in diesen Kapiteln die Einzelenergiebeiträge in der Reihenfolge der elektrostatischen-, der Austausch-, der Induktions- und zuletzt der Dispersionswechselwirkungsenergie abgehandelt. Schließlich folgen Kapitel, in denen sich die Qualitätstests für die intermolekulare Potentialenergiefläche der Gesamt-Wechselwirkungsenergie befinden, welche die Summe der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Fits der Einzelenergiebeiträge ist. Hier wird die Abweichung der Potentialenergiefläche für die Gesamt-Wechselwirkungsenergie von den entsprechenden mit SAPT berechneten Werten an den für den Fit verwendeten Dimer-Geometrien sowie an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] getestet (vgl. auch Kapitel 2.1, Abbildung 2.1), welche nicht in die Fits der Einzelenergiebeiträge einbezogen wurden. Außerdem wurde der zweite Virialkoeffizient des Wassers mit der Potentialenergiefläche für die Gesamt-Wechselwirkungsenergie bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet und mit den entsprechenden Werten verglichen, die andere Potentiale

ergaben.

Kapitel 2

Qualitätstests für intermolekulare Potentialenergieflächen des Wasserdimers

2.1 Stationäre Punkte der Potentialenergiefläche und Vibrations-Rotations-Tunnel-Spektren (VRT-Spektren).

Durch die Arbeiten von Millot et al. [68] und van Duijneveldt-van de Rijdt et al. [103] ist die Berechnung der zuerst von Smith et al. [113] gegebenen 10 stationären Punkte der Wasserdimer-Potentialenergiefläche zu einem etablierten Standardtest analytischer Fitpotentiale geworden, obwohl heute Untersuchungen existieren, die zwar nicht auf Counterpoise-korrigiertem Niveau, aber mit einem größeren Basissatz durchgeführt wurden [114, 115].

Die Geometrien der stationären Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] sind in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Geometrien mit den Nummern 2, 4 und 9 in dieser Abbildung sind stationäre Punkte auf den Tunnelpfaden zwischen unterschiedlichen Anordnungen der Minimumsgeometrie der intermolekularen Potentialenergiefläche [115] und damit zusammen mit der Minimumsgeometrie Nummer 1 von großer Bedeutung für die mit einer Potentialenergiefläche berechneten Vibrations-Rotations-Tunnel- (VRT)-Spektren. Im Umkehrschluß muß aber nicht notwendigerweise gelten, daß eine Potentialenergiefläche, die die VRT-Spektren gut reproduziert, auch die Sattelpunktsgeometrien richtig wiedergibt. So liefert zwar die SAPT-5st-Potentialenergiefläche [97] VRT-Spektren, die gut mit dem Experiment übereinstimmen, doch statt Sattelpunkt Nummer 2 wird hier ein Sattelpunkt anderer Geometrie gefunden [96].

Die anderen Sattelpunkte der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers sind nicht mehr oder weniger wichtig als ein beliebiger anderer Punkt der intermolekularen Potentialenergiefläche mit einer ähnlichen intermolekularen Wechselwirkungsenergie. Dennoch ist die Übereinstimmung der Geometrien, intermolekularen Wechselwirkungsenergien und der Anzahl der imaginären Frequenzen der Sattelpunkte einer Potentialenergiefläche mit den entsprechenden Werten der auf hohem ab-initio-Niveau berechneten Sattelpunkte ein wichtiger Test dieser Potentialenergiefläche, vor allem wenn nicht schon von Anfang an diese oder ähnliche Punkte bei der Konstruktion der Potentialenergiefläche mitgefittet wurden. Unterschiede bei der Anzahl der imaginären Frequenzen oder starke Abweichungen von den ab-initio-Wechselwirkungsenergien oder -Sattelpunktsgeometrien, die entweder bei dem Modellpotential

oder bei dem ab-initio-Potential nicht oder zusätzlich gefunden werden, sind Hinweise auf unphysikalische Artefakte in dem Modellpotential (falls die ab-initio-Fläche so genau ist, daß sie nicht ihrerseits unphysikalische Artefakte enthält).

Tabelle 2.1: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien E_{int} , Anzahl der imaginären Frequenzen N_i und $O - O$ - Abstände R_{OO} der Geometrien von Smith et al. [113]. E_{int} wurde mit SAPT in dem gleichen Basissatz berechnet, wie er auch für die Berechnung der gesamten Potentialenergiefläche in dieser Arbeit verwendet wurde (siehe unten). Die Anzahl der imaginären Frequenzen stammt aus [113]. ΔE_{int} ist die Energie relativ zur Minimumsgeometrie 1. Die Nummerierung der Geometrien entspricht der von Abbildung 2.1.

Nr.	E_{int} [kJ/mol]	ΔE_{int} [kJ/mol]	N_i	R_{OO} [Å]
1	-21.073	0.000	0	2.896
2	-19.059	2.014	1	2.914
3	-18.966	2.107	2	2.916
4	-17.882	3.191	1	2.770
5	-17.027	4.046	2	2.746
6	-16.955	4.118	3	2.735
7	-13.638	7.435	2	2.868
8	-5.444	15.629	3	3.382
9	-12.826	8.247	1	2.918
10	-9.318	11.755	2	3.105

2.2 Die Paarverteilungsfunktion des flüssigen Wassers

Aufschlußreiche Informationen über die Struktur des flüssigen Wassers lassen sich durch einen Vergleich der Paarkorrelationsfunktion der Sauerstoffatome des flüssigen Wassers (vgl. Abb. 2.3) und der Paarkorrelationsfunktion des flüssigen Argons erhalten [4]. Argon hat einen van der Waals-Durchmesser von $\sigma = 3.4\text{Å}$ und das Wassermolekül hat einen van der Waals-Durchmesser von $\sigma = 2.8\text{Å}$. Um einen direkten Vergleich der Korrelationsfunktionen möglich zu machen, ist es üblich, die Paarkorrelationsfunktionen gegen den mit dem van der Waals-Durchmesser skalierten Abstand $R^* = R/\sigma$ aufzutragen.

Festes Argon hat eine hexagonal dichtest gepackte Kristallstruktur, in der jedes Argonatom 12 nächste Nachbarn hat. Im Eis dagegen ist jedes Wassermolekül von 4 nächsten Nachbarn tetraedrisch umgeben. Der $O - O$ -Abstand zweier an ein Wassermolekül wasserstoffbrückengebundener Wassermoleküle ist aufgrund der tetraedrischen Anordnung der Moleküle etwa das 1.6-fache des Wasserstoffbrückenabstandes bzw. des van der Waals-Durchmessers. Demgegenüber ist beim Argon der nächstgrößere Atom-Atom-Abstand das 2-fache des van der Waals-Durchmessers. Dies bleibt sowohl beim Wasser als auch beim Argon im flüssigen Zustand so, wie sich an den Paarkorrelationsfunktionen zeigt. Im flüssigen Argon hat jedes Argonatom etwa 10 nächste Nachbarn, wobei die Anzahl mit steigender Temperatur stark abnimmt. Im flüssigen Wasser dagegen ist die Anzahl der nächsten Nachbarn mit etwa 4.4 höher als im Festkörper und nimmt mit steigender Temperatur leicht zu, bis sie beim Siedepunkt einen Wert von etwa 5 erreicht hat [4]. Somit kollabiert die nicht sehr dicht gepackte Struktur des Eises beim Schmelzen zu einer dichter gepackten ungeordneten Flüssigkeitsstruktur. Bis

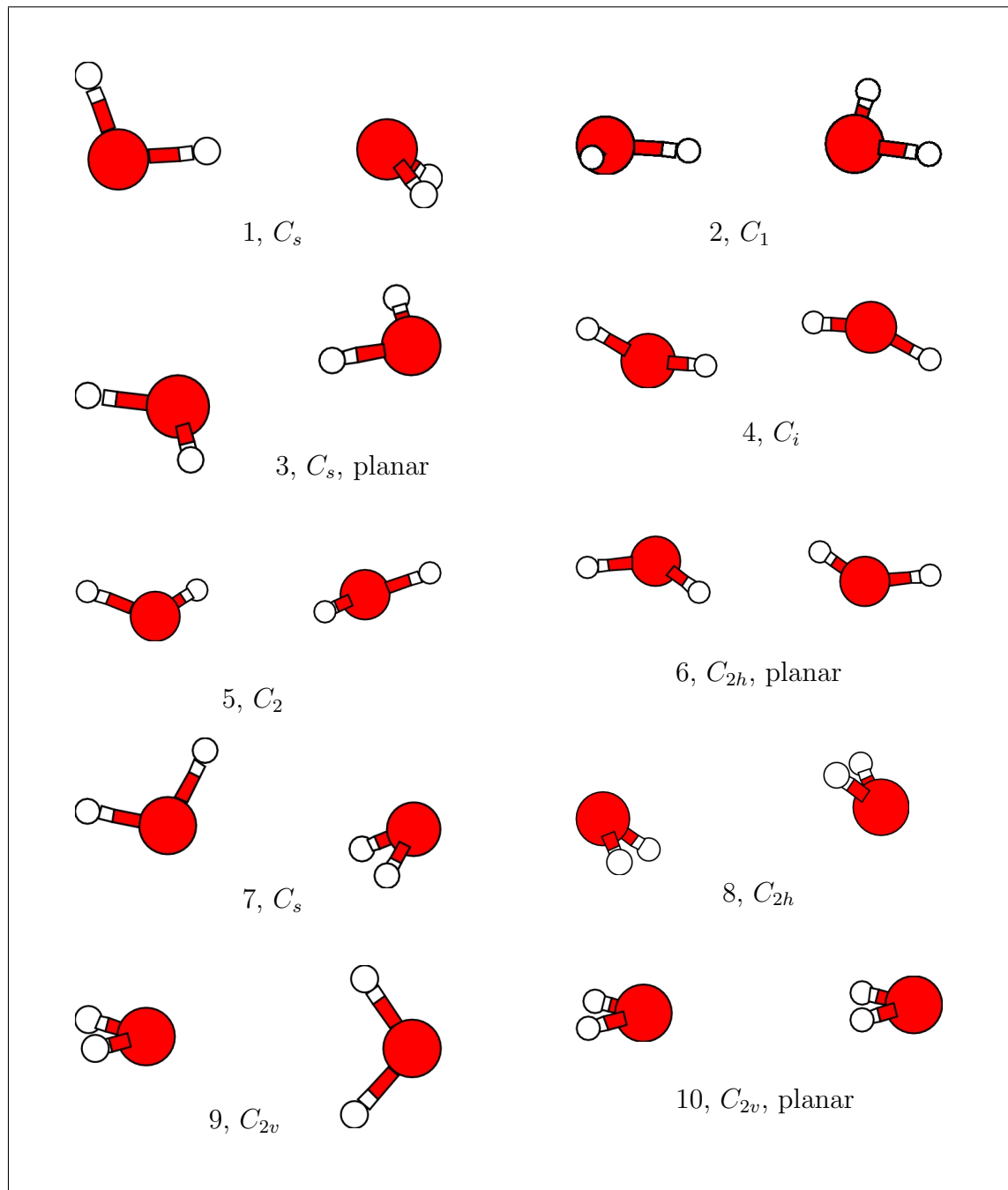


Abbildung 2.1: Stationäre Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113].

Atom-Atom	Atomnr.-Atomnr. (Abb. 2.2)	Abb. 2.2		Streuexperimente	
		R [Å]	R/σ	R [Å]	R/σ
$O-O$	1-4	2.8000	1.000		1.0
	4-7	4.5724	1.633		1.6
$O-H$	1-3	0.9716	0.3470	*	
	1-5	1.8297	0.6535	1.85	
	3-4	3.2716	1.168	3.25	
	1-6	3.2221	1.151	3.25	
	4-8	3.7932	1.355		
$H-H$	2-3	1.5385	0.5495	*	
	3-5	2.3632	0.8440	2.4	
	3-6	3.7870	1.353		

* : Atom-Atom-Abstand innerhalb eines Monomers.

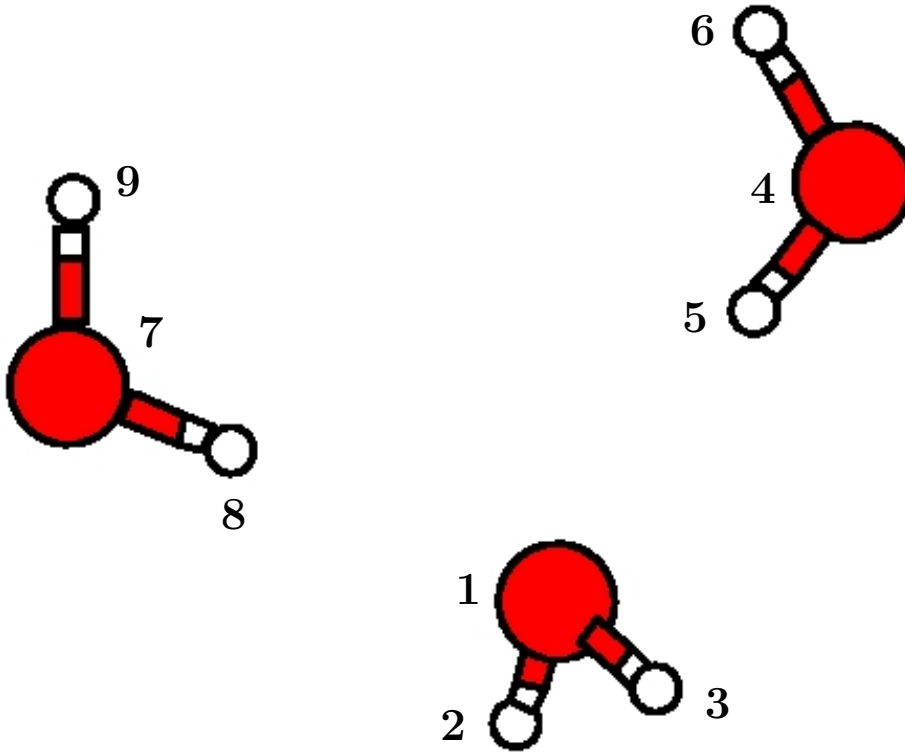


Abbildung 2.2: Wassertrimer-Geometrie, die zwei Minimumsgeometrien des Wasserdimers enthält. Die Wassermomere werden als reguläre Tetraeder angesehen und die Geometrie als Tetraederspitze-Tetraederspitze-Anordnungen der beiden oberen Moleküle mit dem mittleren unteren Molekül gebildet. Der $O-O$ -Abstand der beiden so gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen wird gleich dem van der Waals-Durchmesser des Wassermoleküls $\sigma = 2.8\text{Å}$ gesetzt. Die Tabelle zeigt einen Vergleich der Atom-Atom-Abstände dieser Geometrie mit Positionen der Peaks der Paarkorrelationsfunktionen, die durch Streuexperimente mit γ - und Neutronenstrahlen erhalten wurden [4] (unter Bezug auf Daten aus [116]).

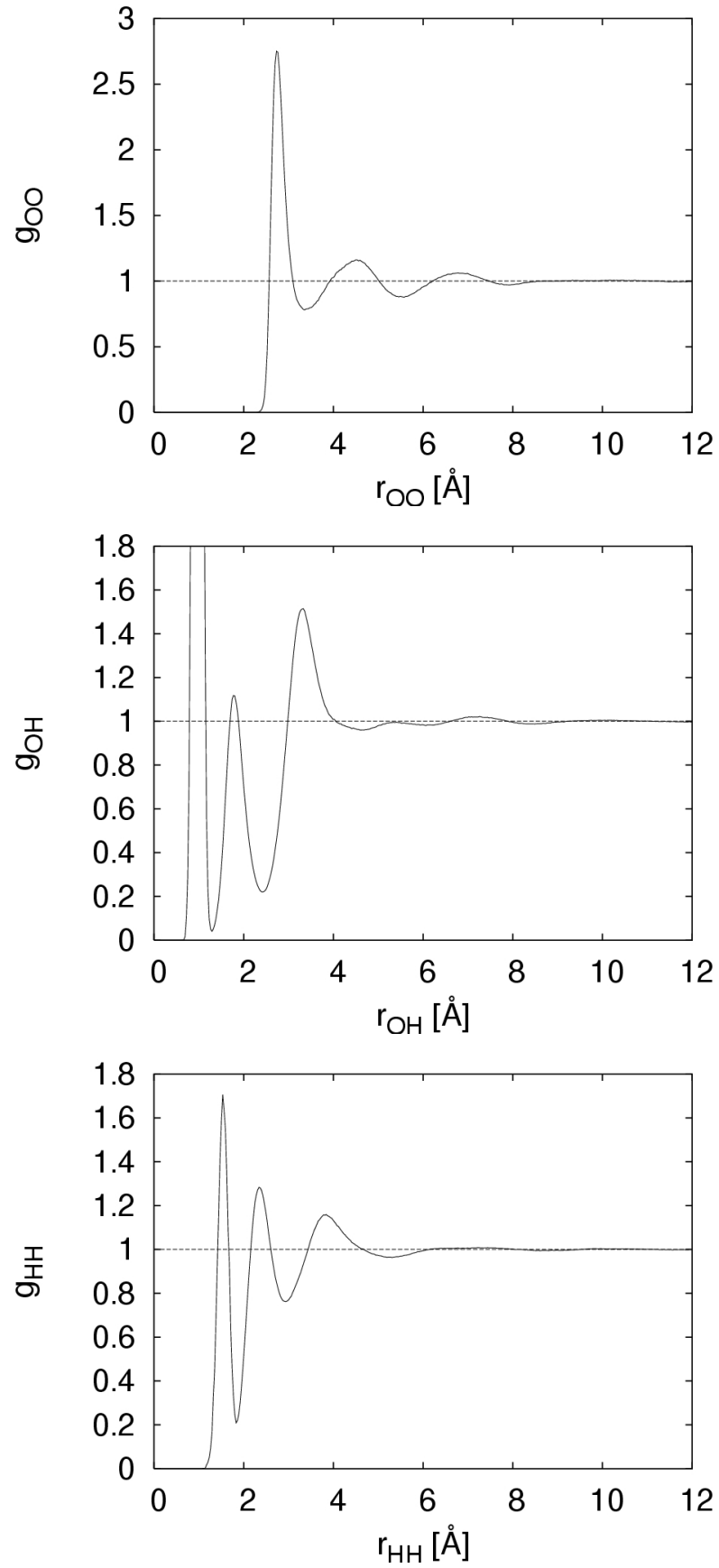


Abbildung 2.3: Partielle g_{OO} - (oben), g_{OH} - (mitte) und g_{HH} - (unten) Paarkorrelationsfunktionen für Wasser bei 298 K und Atmosphärendruck, bestimmt aus Daten von Neutronenstreuexperimenten [117].

etwa 4°C steigt die Dichte des Wassers mit steigender Temperatur, bis schließlich die thermische Ausdehnung so groß ist, daß sie nicht mehr durch die Zunahme der Anzahl der nächsten Nachbarn pro Wassermolekül ausgeglichen werden kann [4]. Insgesamt zeigt dies, daß das Wasser eine stärker strukturierte Flüssigkeit ist, als das flüssige Argon. Dies wird ferner durch die Tatsache bestätigt, daß beim flüssigen Wasser der Peak der nächsten Nachbarn nicht so breit ist wie beim Argon. Allerdings zeigen die Paarverteilungsfunktionen, daß beim flüssigen Wasser wie beim flüssigen Argon hinter $R^* = 3$ keine weiteren Peaks erkennbar sind und damit in diesem Abstandsbereich auch keine geordneten Strukturen vorhanden sind.

Die Peaks der Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen des flüssigen Wassers (vgl. Abb. 2.3) lassen sich gut anhand einer Wassertrimer-Struktur erklären, bei der von einem Wassermolekül zwei Wasserstoffbrücken zu zwei anderen Wassermolekülen gebildet werden [4, 118]. Hierbei ist der $O-O-O$ -Winkel gleich dem regulären Tetraederwinkel und der $O-O$ -Abstand gleich dem van der Waals-Durchmesser. Diese Wassertrimer-Anordnung ist in Abb. 2.2 gezeigt. In der Tabelle zu der Abbildung sind die Atom-Atom-Abstände bei dieser Geometrie angegeben, zusammen mit den Positionen der vergleichbaren Peaks der Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen, die durch Röntgen- und Neutronenstreuexperimente erhalten wurden.

Wie zu erwarten ist, treten die schärfsten Peaks der Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen bei den entsprechenden interatomaren Abständen des Wassermonomers auf.

Bei der $O-H$ -Paarverteilungsfunktionen erscheint neben dem Intramonomer- $O-H$ -Peak noch bei 1.85 Å der Peak für den $O-H$ -Abstand der Wasserstoffbrücke und bei 3.25 Å der Peak für die anderen $O-H$ -Abstände innerhalb der intermolekularen Minimumsgeometrie des Wasserdimers.

Die $H-H$ -Paarverteilungsfunktion zeigt neben dem Intramonomer-Peak einen Peak für den kürzesten $H-H$ -Abstand zwischen zwei wasserstoffbrückengebundenen Wassermolekülen bei 2.4 Å. Der nächste Peak hinter diesem ist sehr breit, so daß er sich nicht mehr einer definierten Struktur zuordnen läßt.

Diese Diskussion zeigt, daß aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen im flüssigen Wasser eine starke Nahordnung der Wassermoleküle vorhanden ist. Dies soll an dieser Stelle Anlass zu einigen begründeten Vermutungen sein, welche Bedingungen eine Potentialenergiefläche erfüllen muß, um bei Computersimulationen die Paarverteilungsfunktionen des flüssigen Wassers hinreichend genau wiederzugeben. Es läßt sich annehmen, daß in dem Abstandsbereich, in dem die erwähnte Nahordnung auftritt, die Abhängigkeit der Potentialenergiefläche von der gegenseitigen Orientierung der Monomere sehr wichtig ist, und hierbei die Orientierungen, die der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung entsprechen, eine bedeutende Rolle spielen. Bei größeren Monomer-Abständen ist dann vermutlich nur noch wichtig, daß die über alle Orientierungen gemittelte Wechselwirkungsenergie gut beschrieben wird.

Will man mit einer an ab-initio-Daten gefitteten intermolekularen Potentialenergiefläche anhand von Computersimulationen eine Paarverteilungsfunktion erhalten, ist zu berücksichtigen, daß gegebenenfalls eine Beschreibung des betrachteten Ensembles von Monomeren mit Hilfe der klassischen Mechanik nicht ausreicht, so daß Simulationsverfahren verwendet werden müssen, die Quanteneffekte berücksichtigen. Es stellt sich also nun die Frage, in welchen Fällen diese Quanteneffekte bedeutend sind. Allgemein läßt sich sagen, daß ein System sich klassisch verhält, wenn die de Broglie Wellenlänge seiner Teilchen

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

sehr klein gegenüber den intermolekularen Längenskalen ist. Eine gute Abschätzung für λ_{DB}

erhält man durch Verwendung des mittleren Betrages des Impulses, (Kapitel 7.1 von [118]):

$$\lambda_{DB} \approx \frac{h}{\langle |p| \rangle}. \quad (2.2)$$

$\langle |p| \rangle$ läßt sich mit Hilfe der Maxwell-Boltzmann-Statistik bestimmen [118]:

$$\begin{aligned} \langle |p| \rangle &= \frac{\int d\mathbf{p} |\mathbf{p}| \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right)}{\int d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right)} = \frac{4\pi \int_0^\infty dp p^3 \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)}{\left[\int_{-\infty}^\infty dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)\right]^3} \\ &= \sqrt{8k_B T m / \pi}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Somit erhält man:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{8k_B T m / \pi}}. \quad (2.4)$$

Eine erste Abschätzung wäre die Annahme, daß λ_{DB} kleiner als der van der Waals-Durchmesser σ des Teilchens sein sollte. Entscheidend ist jedoch, wie groß die durch λ_{DB} verursachte Unschärfe in der Wechselwirkungsenergie ΔE im Verhältnis zu $k_B T$ ist. Diese Energieunschärfe ist näherungsweise das Produkt der Kraft auf ein Teilchen multipliziert mit der Ortsunschärfe, also $\Delta E \approx \lambda_{DB} \langle |F| \rangle$, so daß das folgende Kriterium für ein klassisch mechanisches Verhalten eines Teilchens gilt [118]:

$$\frac{\lambda_{DB} \langle |F| \rangle}{k_B T} \quad \text{sehr klein.} \quad (2.5)$$

In (2.4) tritt die Masse des Teilchens im Nenner auf, so daß Teilchen kleiner Masse die größten Quanteneffekte haben. Das Wassermolekül besitzt eine mittelgroße Masse, so daß die Quanteneffekte bezüglich der Translationsbewegungen des Wassermoleküls in der Regel nicht sehr groß sein dürften. Die beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls sind jedoch sehr leicht, so daß Quanteneffekte hinsichtlich der Rotationsbewegungen des Wassermoleküls im Vergleich zu den Translationsbewegungen ausgeprägter sein sollten. Dies zeigt sich dann auch bei den zweiten Virialkoeffizienten des Wassers. Insgesamt bewirken die Quanteneffekte, daß die Peaks der Paarverteilungsfunktionen unschärfer werden.

Um Paarverteilungsfunktionen guter Qualität zu erhalten, sollte idealerweise eine Potentialenergiefläche verwendet werden, die nichtadditive Mehrkörperwechselwirkungen adäquat beschreibt und die Effekte der Deformation der internen Freiheitsgrade der Wassermomere durch intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt. Aufgrund der hieraus auftretenden Verkomplizierung des Problems der Beschreibung der Potentialenergiefläche wurde hier ersteres nur teilweise durch die Verwendung von gedämpften Multipolpolarisierbarkeiten und letzteres gar nicht berücksichtigt.

2.3 Der zweite Virialkoeffizient des Wassers

Die Virialentwicklung ist die Entwicklung des Druckes eines nichtidealen Gases in eine Potenzreihe seiner Dichte $\rho = N/V$:

$$p = k_B T \left(\rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots \right). \quad (2.6)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Die $B_n(T)$ sind Größen, die von dem Volumen der wechselwirkenden Moleküle und der Stärke der n-Teilchen-Wechselwirkungsenergien zwischen diesen abhängen. Von allen diesen Koeffizienten ist das größte Interesse dem zweiten Virialkoeffizienten gewidmet, der von dem Zweikörper - Wechselwirkungspotential der wechselwirkenden Moleküle abhängt.

Der Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten für ein System, das sich entsprechend den Gesetzen der klassischen Mechanik verhält, ist [119, 120]:

$$B_2^{cl}(T) = -\frac{1}{2} \int \langle \exp \left(-\frac{U_{12}}{k_B T} \right) - 1 \rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

$$= -2\pi \int \langle \exp \left(-\frac{U_{12}}{k_B T} \right) - 1 \rangle_{\omega_1 \omega_2} r^2 dr \quad (2.8)$$

$$= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} f(r) = -2\pi \int f(r) r^2 dr. \quad (2.9)$$

Hierbei ist U_{12} die intermolekulare Wechselwirkungsenergie und $\langle \rangle_{\omega_1 \omega_2}$ bezeichnet die vom intermolekularen Abstand r abhängige, über alle Monomer-Monomer-Orientierungen gemittelte Funktion, die innerhalb von $\langle \rangle_{\omega_1 \omega_2}$ steht. $B_2^{cl}(T)$ ergibt gegenüber dem richtigen zweiten Virialkoeffizienten zu negative Werte, weil keine Quanteneffekte auf die Molekülbewegungen berücksichtigt werden [120].

Ein Verfahren, Korrekturen für die Quanteneffekte auf den zweiten Virialkoeffizienten zu erhalten, beruht auf dem Verfahren von Kirkwood und Wigner, auf das hier allerdings nicht näher eingegangen werden soll [121, 122, 123]. In erster Ordnung ergibt dieses Verfahren für die Quantenkorrektur [120]:

$$B(T) \approx B_2^{cl+qm1}(T) = B_2^{cl}(T) + B_2^{qm1}(T) \quad (2.10)$$

$$B_2^{qm1}(T) = \frac{\hbar^2}{24(k_B T)^3} \int \langle \exp \left(-\frac{U_{12}}{k_B T} \right) \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\mathbf{F}_i^2}{M} + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{T_{\alpha i}^2}{I_{\alpha \alpha i}} \right) \rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

$$= \frac{\pi \hbar^2}{6(k_B T)^3} \int \langle \exp \left(-\frac{U_{12}}{k_B T} \right) \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\mathbf{F}_i^2}{M} + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{T_{\alpha i}^2}{I_{\alpha \alpha i}} \right) \rangle_{\omega_1 \omega_2} r^2 dr. \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet der Index i die Nummer des Monomers in dem wechselwirkenden Dimer, \mathbf{F}_i die Kraft auf das Massenzentrum von Molekül i und $T_{\alpha i}$ und $I_{\alpha \alpha i}$ die Komponente α des Drehmomentes bzw. Trägheitsmomentes von Molekül i im molekülzentrierten Koordinatensystem. B_2^{qm1} führt zu einer Überkorrektur des zweiten Virialkoeffizienten, so daß B_2^{cl+qm1} in der Regel zu positiv ist.

Ein Ausdruck, der den realen zweiten Virialkoeffizienten besser wiedergibt [120], stammt von Takahashi und Imada [124]:

$$B_2(T) \approx B_2^{TI}(T) = -\frac{1}{2} \int \langle \exp \left(-\frac{U_{12}^{TI,eff}}{k_B T} \right) - 1 \rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

$$= -2\pi \int \langle \exp \left(-\frac{U_{12}^{TI,eff}}{k_B T} \right) - 1 \rangle_{\omega_1 \omega_2} r^2 dr. \quad (2.14)$$

Hierbei ist

$$U_{12}^{TI,eff} = U_{12} + \frac{\hbar^2}{24(k_B T)^2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\mathbf{F}_i^2}{M} + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{T_{\alpha i}^2}{I_{\alpha \alpha i}} \right). \quad (2.15)$$

Weil in dem Ausdruck für den klassischen zweiten Virialkoeffizienten (2.7) lediglich das Potential und nicht die Molekülmasse auftaucht, sind hier keine Isotopeneffekte erkennbar. So hat z.B. D_2O den gleichen klassischen zweiten Virialkoeffizienten wie H_2O , während sich die wirklichen zweiten Virialkoeffizienten signifikant unterscheiden. Hierbei sind die Quanteneffekte beim H_2O größer als beim D_2O , da das Proton leichter ist als das Deuteron (vgl. Diskussion der Quanteneffekte in dem Kapitel über die Paarverteilungsfunktionen).

Eine anschauliche Deutung von $B_2(T)$ erhält man, wenn man für das Potential U_{12} vereinfachend annimmt, daß dieses bei intermolekularen Abständen unendlich wird, die kürzer als die Position des Nulldurchganges σ sind und daß

$$\left| \frac{U_{12}}{k_B T} \right| \ll 1$$

für Abstände $\geq \sigma$ gilt. Dann läßt sich $f(r)$ in (2.8) schreiben als [125]:

$$f(r) = \begin{cases} -1 & \text{für } |r| < \sigma \\ -\frac{U_{12}(r)}{k_B T} & \text{für } |r| \geq \sigma. \end{cases} \quad (2.16)$$

Somit ergibt sich nach (2.8) für den zweiten Virialkoeffizienten:

$$\begin{aligned} B_2(T) &\approx -\frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr \, r^2 \left(\frac{-U_{12}(r)}{k_B T} \right) \right] \\ &= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 + 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr \, r^2 \frac{U_{12}(r)}{k_B T} \\ &= 4\frac{4\pi}{3} r_0^3 - \frac{1}{k_B T} (-2\pi) \int_{\sigma}^{\infty} dr \, r^2 U_{12}(r) \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$= b - \frac{a}{k_B T}, \quad (2.18)$$

wobei

$$b = 4\frac{4\pi}{3} r_0^3 \quad (2.19)$$

das vierfache Eigenvolumen des Moleküls und

$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr \, r^2 U_{12}(r) \quad (2.20)$$

ist. (2.18) geht mit $T \rightarrow \infty$ gegen b . In Wirklichkeit nimmt $B_2(T)$ bei größeren Temperaturen wieder ab, weil das Potential für $r < \sigma$ nicht unendlich wird und damit die Moleküle kompressibel sind, d. h. daß b in (2.18) mit größeren Temperaturen abnimmt.

Kapitel 3

Störungstheoretische Methoden zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsbeiträge

3.1 Statische und dynamische Ladungsdichte-Responsefunktionen

In diesem Kapitel soll kurz der physikalische Hintergrund der statischen und dynamischen Ladungsdichte-Responsefunktionen erläutert werden, die eine zentrale Rolle bei der Beschreibung der Induktions- und Dispersionsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie einnehmen.

Für die Änderung des Erwartungswertes eines zeitunabhängigen Operators \mathbf{A} zwischen den Zeitpunkten $\tau = 0$ und $\tau = t$ infolge einer zeitabhängigen Störung $h(t) = F(t)\mathbf{B}$ der Grundzustandseigenfunktion des nicht zeitabhängigen ungestörten Hamiltonoperators H_0 , wobei \mathbf{B} ein zeitunabhängiger Operator ist und $F(t)$ ein multiplikativer zeitabhängiger Amplitudenfaktor, ergibt sich nach der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung ([126], Kapitel 12.1):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle_t - \langle \mathbf{A} \rangle_0 = & -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' F(t') \sum_{n \neq 0} \{ \langle 0 | \mathbf{A} | n \rangle \langle n | \mathbf{B} | 0 \rangle \exp(-i\omega_{0n}(t-t')) \\ & - \langle 0 | \mathbf{B} | n \rangle \langle n | \mathbf{A} | 0 \rangle \exp(i\omega_{0n}(t-t')) \}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Hierbei sind $|0\rangle$ bzw. $|n\rangle$ eine Grundzustands- bzw. angeregte Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} H_0 |0\rangle &= E_0 |0\rangle \\ H_0 |n\rangle &= E_n |n\rangle. \end{aligned}$$

Die Frequenzen ω_{0n} sind hiermit definiert durch $\omega_{0n} = \frac{E_n - E_0}{\hbar}$. Definiert man nun die Zeitkorrelationsfunktion zu [126]:

$$\begin{aligned} K(\mathbf{AB}|t-t') = & -\frac{i}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \{ \langle 0 | \mathbf{A} | n \rangle \langle n | \mathbf{B} | 0 \rangle \exp(-i\omega_{0n}(t-t')) \\ & - \langle 0 | \mathbf{B} | n \rangle \langle n | \mathbf{A} | 0 \rangle \exp(i\omega_{0n}(t-t')) \}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

führt die Fouriertransformierte von $F(t)$, $f(\omega)$, ein gemäß:

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.3)$$

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.4)$$

und formt die erhaltenen mathematischen Ausdrücke um, erhält man:

$$\langle \mathbf{A} \rangle_t - \langle \mathbf{A} \rangle_0 = \delta \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(\mathbf{AB}|\omega) f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (3.5)$$

wobei

$$\Pi(\mathbf{AB}|\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau) K(\mathbf{AB}|\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (3.6)$$

die frequenzabhängige Polarisierbarkeit und $\theta(\tau)$ die Stufenfunktion ist:

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau < 0 \\ 1 & \text{für } \tau \geq 0. \end{cases} \quad (3.7)$$

Setzt man nun (3.2) in (3.6) ein und verwendet

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} -i\theta(\tau) e^{ix\tau} d\tau &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\eta} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau) e^{ix\tau} d\tau &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{x + i\eta}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

erhält man [126]:

$$\Pi(\mathbf{AB}|\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0|\mathbf{A}|n\rangle \langle n|\mathbf{B}|0\rangle}{\omega - \omega_{0n} + i\eta} - \frac{\langle 0|\mathbf{B}|n\rangle \langle n|\mathbf{A}|0\rangle}{\omega + \omega_{0n} + i\eta} \right\}. \quad (3.9)$$

Man definiert nun die Übergangsdichten als

$$\rho_r(n0) = |0\rangle \langle n| = |\phi_0(\mathbf{r})\rangle \langle \phi_n(\mathbf{r})| \quad (3.10)$$

(Die Quantenzahl des bra-Zustandes steht immer links, die des ket-Zustandes immer rechts). Verwendet man diese in (3.9), erhält man die dynamische Ladungsdichte-Responsefunktion zu:

$$\alpha(r, r', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\rho_r(0n) \rho_{r'}(n0)}{\omega - \omega_{0n} + i\eta} - \frac{\rho_{r'}(0n) \rho_r(n0)}{\omega + \omega_{0n} + i\eta} \right\}. \quad (3.11)$$

Für intermolekulare Dispersionsenergien ist die dynamische Ladungsdichte-Responsefunktion mit imaginären Frequenzen relevant. In diesem Fall kann man das infinitesimale $i\eta$ im Nenner wegfallen lassen, da es lediglich die Funktion hatte, die Singularitäten auf der reellen Achse bei $\omega = \pm\omega_{0n}$ zu umgehen:

$$\begin{aligned} \alpha(r, r', i\omega) &= \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\rho_r(0n) \rho_{r'}(n0)}{i\omega - \omega_{0n}} - \frac{\rho_{r'}(0n) \rho_r(n0)}{i\omega + \omega_{0n}} \right\} \\ &= -\frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \frac{\omega_{0n} [\rho_r(0n) \rho_{r'}(n0) + \rho_{r'}(0n) \rho_r(n0)]}{\omega^2 + \omega_{0n}^2}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die statische Ladungsdichte-Responsefunktion stellt den Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ dar:

$$\alpha(r, r', 0) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \frac{\rho_r(0n)\rho_{r'}(n0) + \rho_{r'}(0n)\rho_r(n0)}{\omega_{0n}}. \quad (3.13)$$

Bei reellen Orbitalen ist $|0\rangle\langle n| = |n\rangle\langle 0|$ bzw. $\rho_r(n0) = \rho_r(0n)$, so daß für die dynamische und statische Ladungsdichte-Responsefunktion gilt:

$$\alpha(r, r', i\omega) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \frac{\omega_{0n}\rho_r(0n)\rho_{r'}(n0)}{\omega^2 + \omega_{0n}^2} \quad (3.14)$$

$$\alpha(r, r', 0) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \frac{\rho_r(0n)\rho_{r'}(n0)}{\omega_{0n}}. \quad (3.15)$$

3.2 Langreichweitige intermolekulare Störungstheorie

In diesem Kapitel soll kurz die langreichweitige intermolekulare Störungstheorie beschrieben werden, wobei der Schwerpunkt dieser Beschreibung bei den Energiebeiträgen zweiter Ordnung und ihrer Darstellung durch statische und dynamische Ladungsdichte-Responsefunktionen liegen soll.

Der Hamiltonoperator für ein Molekülsystem, das aus zwei Molekülen besteht, läßt sich schreiben als:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \mathbf{V}^{AB}. \quad (3.16)$$

Hierbei sind \mathbf{H}^A und \mathbf{H}^B die Hamiltonoperatoren der isolierten Monomere A und B und \mathbf{V}^{AB} ist der Operator des intermolekularen Wechselwirkungspotentials, der (in atomaren Einheiten) entsprechend

$$\mathbf{V}^{AB} = \sum_{a=1}^{N_a^A} \sum_{b=1}^{N_b^B} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} - \sum_{a=1}^{N_a^A} \sum_{j=1}^{N_j^B} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_i^A} \sum_{b=1}^{N_b^B} \frac{Z_b}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b|} + \sum_{i=1}^{N_i^A} \sum_{j=1}^{N_j^B} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.17)$$

bzw.

$$\mathbf{V}^{AB}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{a=1}^{N_a^A} \sum_{b=1}^{N_b^B} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} - \sum_{a=1}^{N_a^A} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_j|} - \sum_{b=1}^{N_b^B} \frac{Z_b}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.18)$$

definiert ist. Hierbei bezeichnen die Indizes a bzw. b die N_a^A bzw. N_b^B Atomkerne von Monomer A bzw. B mit den Kernladungen Z_a bzw. Z_b und die Indizes i bzw. j die N_i^A bzw. N_j^B Elektronen von Monomer A bzw. B . Nimmt man nun an, es liege ein wechselwirkungsfreies System ($\mathbf{V}^{AB} = 0$) vor und die exakten Lösungen der stationären Schrödingergleichungen von \mathbf{H}^A und \mathbf{H}^B seien bekannt und seien $|\phi_0^A\rangle$ bzw. $|\phi_0^B\rangle$, so ist auch die Lösung der stationären Schrödingergleichung von $\mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B$ bekannt, es handelt sich hierbei nämlich um das Produkt $|\phi_0^A\rangle|\phi_0^B\rangle$ der exakten Monomerwellenfunktionen mit dem zugehörigen Eigenwert $E_A + E_B$, wobei E_A und E_B die exakten Energien von Monomer A und Monomer B sind. Man kann nun \mathbf{V}^{AB} als eine Störung dieses Systems betrachten und einen herkömmlichen störungstheoretischen Ansatz machen, indem man in die Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

die Entwicklungen

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}^{AB} = \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \lambda \mathbf{V}^{AB}, \quad (3.19)$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi^{(n)}\rangle \quad \text{mit} \quad |\psi^{(0)}\rangle = |\phi_0^A\rangle |\phi_0^B\rangle \quad \text{und} \quad (3.20)$$

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \quad \text{mit} \quad E^{(0)} = E_A + E_B \quad (3.21)$$

einsetzt und nach Potenzen des Störparameters λ sortiert, um die störungstheoretischen Ausdrücke entsprechender Ordnung zu erhalten. An dieser Stelle ist die Anmerkung zu machen, daß man in der Regel natürlich nicht die exakten Lösungen der Schrödingergleichungen von \mathbf{H}^A und \mathbf{H}^B zur Verfügung hat und man daher in der Regel statt der exakten $|\phi_0^A\rangle$ und $|\phi_0^B\rangle$ Näherungslösungen für die Monomerwellenfunktionen verwendet.

Laut stationärer Störungstheorie gilt für $E^{(2)}$:

$$E^{(2)} = \langle 0 | \mathbf{V}^{AB} | \psi^{(1)} \rangle$$

und für $|\psi^{(1)}\rangle$:

$$|\psi^{(1)}\rangle = R_0 (E^{(1)} - \mathbf{V}^{AB}) |0\rangle \quad \text{mit} \quad |0\rangle = |\psi^{(0)}\rangle,$$

so daß folgt:

$$E^{(2)} = \langle 0 | \mathbf{V}^{AB} R_0 (E^{(1)} - \mathbf{V}^{AB}) |0\rangle.$$

Hierbei ist

$$R_0 = \sum_{i \neq 0} \frac{|i\rangle \langle i|}{\varepsilon_i - \varepsilon_0}$$

die reduzierte Grundzustandsresolvente, für die gilt:

$$R_0 E^{(1)} |0\rangle = E^{(1)} R_0 |0\rangle = E^{(1)} \sum_{i \neq 0} \frac{|i\rangle \langle i|0\rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_0} = 0. \quad (3.22)$$

Somit folgt für $E^{(2)}$:

$$E^{(2)} = -\langle 0 | \mathbf{V}^{AB} R_0 \mathbf{V}^{AB} |0\rangle. \quad (3.23)$$

Die Zustände $|i\rangle$ des ungestörten Systems sind Produkte der Wellenfunktionen von Monomer A und B , was zwar die Forderung nach Antisymmetrie der Wellenfunktion des Dimers bei Vertauschung zweier Elektronen aus unterschiedlichen Monomeren verletzt, für den Grenzfall geringer Überlappung der Monomerwellenfunktionen aber eine gute Näherung darstellt. Somit läßt sich $|i\rangle$ schreiben als:

$$|i\rangle = |\phi_a^A\rangle |\phi_b^B\rangle = |\phi^{a,b}\rangle, \quad (3.24)$$

wobei a und b die ungestörten Zustände von Monomer A bzw. B bezeichnen. Da $|i\rangle$ nun kein Grundzustand der ungestörten Wellenfunktion sein darf, dürfen wegen

$$|0\rangle = |\phi_0^A\rangle |\phi_0^B\rangle \quad (3.25)$$

a und b nicht gleichzeitig gleich Null sein. Somit läßt sich die Resolvente schreiben als:

$$R_0 = \sum_{a \neq 0, b=0} \frac{|\phi^{a,b}\rangle \langle \phi^{a,b}|}{\varepsilon_{a,b} - \varepsilon_0} + \sum_{a=0, b \neq 0} \frac{|\phi^{a,b}\rangle \langle \phi^{a,b}|}{\varepsilon_{a,b} - \varepsilon_0} + \sum_{a \neq 0, b \neq 0} \frac{|\phi^{a,b}\rangle \langle \phi^{a,b}|}{\varepsilon_{a,b} - \varepsilon_0} \quad (3.26)$$

oder

$$R_0 = \underbrace{|\phi_0^B\rangle \langle \phi_0^B| \sum_{a \neq 0} \frac{|\phi_a^A\rangle \langle \phi_a^A|}{E_a^A - E_0^A}}_{=R_0^A} + \underbrace{|\phi_0^A\rangle \langle \phi_0^A| \sum_{b \neq 0} \frac{|\phi_b^B\rangle \langle \phi_b^B|}{E_b^B - E_0^B}}_{=R_0^B} + \underbrace{\sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{|\phi_a^A\rangle \langle \phi_a^A| |\phi_b^B\rangle \langle \phi_b^B|}{E_a^A - E_0^A + E_b^B - E_0^B}}_{R_0^{AB}}. \quad (3.27)$$

Setzt man diese Form der Resolventen in den Ausdruck (3.23) für $E^{(2)}$ ein, generieren die Terme R_0^A und R_0^B den Ausdruck für die Induktionsenergie sowie R_0^{AB} den Ausdruck für die Dispersionsenergie:

$$E^{(2)} = \underbrace{-\langle 0|V^{AB}R_0^AV^{AB}|0\rangle - \langle 0|V^{AB}R_0^BV^{AB}|0\rangle}_{=E_{ind}^{(2)}} - \underbrace{\langle 0|V^{AB}R_0^{AB}V^{AB}|0\rangle}_{=E_{disp}^{(2)}}. \quad (3.28)$$

Setzt man nun in (3.28) den Ausdruck (3.25) für die Grundzustandswellenfunktion und (3.27) für die Resolvente ein, erhält man für die Induktionsenergie:

$$E_{ind}^{(2)} = - \sum_{a \neq 0} \frac{\langle \phi_0^A(\mathbf{r}') | \langle \phi_0^B(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \phi_0^B(\mathbf{r}) \rangle | \phi_a^A(\mathbf{r}') \rangle \times \langle \phi_a^A(\mathbf{r}'') | \langle \phi_0^B(\mathbf{r}''') | V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') | \phi_0^B(\mathbf{r}''') \rangle | \phi_0^A(\mathbf{r}'') \rangle}{E_a^A - E_0^A} - \sum_{b \neq 0} (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B) \quad (3.29)$$

sowie für die Dispersionsenergie:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{\langle \phi_0^A(\mathbf{r}) | \langle \phi_0^B(\mathbf{r}') | V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \phi_b^B(\mathbf{r}') \rangle | \phi_a^A(\mathbf{r}) \rangle \times \langle \phi_a^A(\mathbf{r}'') | \langle \phi_b^B(\mathbf{r}''') | V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') | \phi_0^B(\mathbf{r}''') \rangle | \phi_0^A(\mathbf{r}'') \rangle}{E_a^A - E_0^A + E_b^B - E_0^B}. \quad (3.30)$$

Letztere beide Formeln benutzen eine Kurzschreibweise, nach der über alle Ortskoordinatenvariablen integriert wird, die in einer Formel mehr als einmal auftreten. Gleiches gilt für die weiter unten auftretenden Formeln mit den Grundzustands- und Übergangsdichten, bei denen die Ortskoordinatenvariablen als Indizes geschrieben werden. Hier wird die Äquivalenz dieser Notation zur Einstein'schen Summenkonvention deutlich, die besagt, daß über Indizes, die mehrfach in einer Gleichung auftreten, summiert wird.

Schreibt man nun die Energiedifferenzen als Frequenzen:

$$E_a^A - E_0^A = \hbar \omega_{0a}^A \quad \text{etc.}$$

und formt entsprechend (3.10) in eine Dichteschreibweise um, folgt für die Induktionsenergie:

$$E_{ind}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \rho_r^B(00) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_{a \neq 0} \frac{\rho_{r'}^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{\omega_{0a}^A} V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \rho_{r'''}^B(00) - (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B). \quad (3.31)$$

Mit (3.15)

$$\alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; 0) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{a \neq 0} \frac{\rho_{r'}^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{\omega_{0a}^A} \quad (3.32)$$

folgt dann:

$$\begin{aligned} E_{ind}^{(2)} &= \frac{1}{2} \rho_r^B(00) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; 0) V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \rho_{r'''}^B(00) \\ &\quad + (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Führt man die entsprechenden Umformungen für die Dispersionsenergie durch, folgt:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{\rho_r^A(0a) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{r'}^B(0b) \rho_{r''}^A(a0) V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \rho_{r'''}^B(b0)}{\omega_{0a}^A + \omega_{0b}^B}. \quad (3.34)$$

Nach dem Casimir-Polder-Trick [127] ist nun:

$$\frac{1}{\omega_{0a}^A + \omega_{0b}^B} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega_{0a}^A \omega_{0b}^B}{\left((\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2\right) \left((\omega_{0b}^B)^2 + \omega^2\right)} \quad \text{für } \omega_{0a}^A, \omega_{0b}^B > 0. \quad (3.35)$$

Somit ist die Dispersionsenergie:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \frac{2}{\pi} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \int_0^\infty d\omega \left\{ \frac{\omega_{0a}^A \rho_r^A(0a) \rho_{r'}^A(a0)}{\left((\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2\right)} \cdot \frac{\omega_{0b}^B \rho_{r'}^B(0b) \rho_{r'''}^B(b0)}{\left((\omega_{0b}^B)^2 + \omega^2\right)} \right\}. \quad (3.36)$$

Verwendet man nun (3.14):

$$\alpha^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; i\omega) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{a \neq 0} \frac{\omega_{0a}^A \rho_r^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{(\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2} \quad \text{etc.},$$

folgt:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2\pi} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \int_0^\infty d\omega \alpha^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; i\omega) \alpha^B(\mathbf{r}', \mathbf{r}'''; i\omega). \quad (3.37)$$

3.3 Kurzreichweitige intermolekulare Wechselwirkungsenergiebeiträge: Berücksichtigung der Austauschenergiebeiträge durch symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT)

Die symmetrieadaptierte Störungstheorie von Jeziorski et al. [104, 105] ist eine Doppel-Störungstheorie, bei der der Hamilton-Operator in einen ungestörten Anteil, in diesem Fall die Summe der Fock-Operatoren von Monomer A und B

$$F = F_A + F_B$$

und die Störungen durch den intermolekularen Wechselwirkungsoperator V sowie die Operatoren W_A und W_B , die die Differenzen von F_A bzw. F_B zu den exakten Hamilton-Operatoren \mathbf{H}^A und \mathbf{H}^B der Monomere A und B sind, aufgeteilt wird:

$$H(\zeta, \lambda_a, \lambda_b) = F + \zeta V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B. \quad (3.38)$$

In der Regel faßt man formal die Terme mit gleicher Summe i der störungstheoretischen Ordnungen in W_A und W_B zusammen, so daß sich die Gleichung

$$(F + \zeta V + \lambda W) \Phi_{AB}(\zeta, \lambda) = E_{AB}(\zeta, \lambda) \Phi_{AB}(\zeta, \lambda) \quad (3.39)$$

für das störungstheoretische Problem ergibt. Die ungestörte Wellenfunktion ist das Produkt der Hartree-Fock-Determinanten der isolierten Monomere A und B , und $\Phi_{AB}(0, \lambda)$ ist im Grenzfall $\lambda = 1$ das Produkt der Grundzustandseigenfunktionen der exakten Hamiltonoperatoren von Monomer A und B . Entwickelt man $E_{AB}(\zeta, \lambda)$ und $\Phi_{AB}(\zeta, \lambda)$ in Potenzen von ζ und λ und kombiniert Terme mit gleicher Ordnung n in ζ , erhält man die folgenden störungstheoretischen Entwicklungen für die Polarisations-Wellenfunktion und Energie n -ter Ordnung:

$$\Phi_{pol}^{(n)} = \sum_{i=0}^{\infty} \Phi_{pol}^{(ni)} \quad (3.40)$$

$$E_{pol}^{(n)} = \sum_{i=0}^{\infty} E_{pol}^{(ni)}. \quad (3.41)$$

$\Phi_{pol}^{(ni)}$ und $E_{pol}^{(ni)}$ sind die Korrekturen der Doppelstörungstheorie von n -ter Ordnung in der Intermonomer-Korrelation und von i -ter Ordnung in der Intramonomer-Korrelation.

Die Effekte des Elektronenaustausches lassen sich durch Einführen des Antisymmetrisierungsoperators

$$\mathcal{A} = \frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!} \mathcal{A}_A \mathcal{A}_B (1 + P_1 + P') \quad (3.42)$$

berücksichtigen. \mathcal{A}_A bzw. \mathcal{A}_B ist hier der Antisymmetrisierer von Molekül A bzw. B . P_1 bzw. P' sind die Operatoren für den Austausch von zwei bzw. mehr Elektronen. Der explizite Ausdruck für P_1 ist:

$$P_1 = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} P_{ij}. \quad (3.43)$$

SAPT vernachlässigt in der Regel P' .

Entwickelt man nun den Ausdruck

$$E(\zeta, \lambda) = \frac{\langle \Phi_{AB}(0, \lambda) | \zeta V \mathcal{A} \Phi_{AB}(\zeta, \lambda) \rangle}{\langle \Phi_{AB}(0, \lambda) | \mathcal{A} \Phi_{AB}(\zeta, \lambda) \rangle} \quad (3.44)$$

in eine Doppelpotenzreihe in ζ und λ und gruppiert die Terme gleicher Ordnung in ζ , erhält man:

$$E^{(n)} = \sum_{i=0}^{\infty} E^{(ni)}, \quad (3.45)$$

wobei die Korrekturen $E^{(ni)}$ die Koeffizienten des $\zeta^n \lambda^i$ - Terms der Taylorreihe sind. Die $E^{(ni)}$ lassen sich aufteilen in einen Polarisations- und einen Austausch-Anteil

$$E^{(ni)} = E_{pol}^{(ni)} + E_{exch}^{(ni)}. \quad (3.46)$$

$E_{pol}^{(ni)}$ ist hierbei durch (3.41) gegeben. An dieser Stelle soll nicht weiter auf die Berechnung der SAPT-Energiebeiträge eingegangen werden. Stattdessen seien hier die Bedeutungen der einzelnen Energiebeiträge kurz erläutert und für weitere Details ihrer Berechnung sei auf die Literatur verwiesen [128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137].

Die SAPT-Beiträge auf Hartree-Fock-Niveau sind in dem Term E_{SAPT}^{HF} gesammelt:

$$E_{SAPT}^{HF} = E_{pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)}. \quad (3.47)$$

Da dieser Ausdruck die Induktions- und Austausch-Induktionsenergien höherer Ordnung gegenüber der Counterpoise-korrigierten supermolekularen Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie E_{int}^{HF} nicht enthält, wird der Term

$$\delta_{int}^{HF} = E_{int}^{HF} - E_{SAPT}^{HF} \quad (3.48)$$

definiert und häufig zu E_{SAPT}^{HF} addiert. In obiger Gleichung sind $E_{pol}^{(10)}$ und $E_{exch}^{(10)}$ die elektrostatische Wechselwirkungsenergie erster Ordnung und ihr entsprechender Austauschenergiebeitrag. $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ sind der Induktionsbeitrag zweiter Ordnung und der entsprechende Austauschenergiebeitrag. Diese beiden Energiebeiträge enthalten die Effekte der Orbitalrelaxation auf coupled perturbed Hartree-Fock- (CPHF-) Niveau. Die in dieser Arbeit verwendeten SAPT-Beiträge auf korreliertem Niveau sind

$$\begin{aligned} E_{SAPT}^{corr} = & \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3) + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD) + E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)} \\ & + {}^tE_{ind}^{(22)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Hierbei ist $\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ die Korrelationskorrektur zur elektrostatischen Wechselwirkungsenergie. Dieser Beitrag ist bis zu der dritten Ordnung im Intramonomer-Korrelationspotential korrigiert. $\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$ ist die Korrelationskorrektur zu der elektrostatischen Austauschenergie. Dieser Beitrag wird mit den konvergierten Coupled-Cluster-Amplituden für die Monomere bestimmt, weil hier die störungstheoretische Entwicklung der Intramonomer-Korrelation nur sehr langsam konvergiert [131]. ${}^tE_{ind}^{(22)}$ und ${}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ sind die "true"-Korrelationskorrekturen zu der Induktions- und Austauschinduktionsenergie zweiter Ordnung. Diese Beiträge enthalten Intramonomer-Korrelationseffekte zweiter Ordnung. ${}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ wurde nicht direkt berechnet, sondern abgeschätzt gemäß

$${}^tE_{exch-ind}^{(22)} = E_{exch-ind,resp}^{(20)} \cdot \frac{{}^tE_{ind}^{(22)}}{E_{ind,resp}^{(20)}}, \quad (3.50)$$

da für diesen Term zur Zeit keine Implementation verfügbar ist. Der Dispersionsbeitrag zweiter Ordnung und sein entsprechender Austauschenergiebeitrag sind $E_{disp}^{(20)}$ und $E_{exch-disp}^{(20)}$. $\varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$ enthält die Intramonomer-Korrelationskorrekturen zweiter Ordnung zur Dispersionsenergie zweiter Ordnung. Der vermutlich kleine Austauschenergie-Term zu diesem Energiebeitrag ist zur Zeit ebenfalls nirgendwo implementiert. Alle anderen der hier vorgestellten Beiträge können dagegen mit dem SAPT-Programmpaket [105, 106] von Jeziorski, Szalewicz und Mitarbeitern berechnet werden.

Kapitel 4

Supermolekulare Methoden zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien

Die einfachste Methode zur supermolekularen Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien wäre, von der Energie des Dimers im vollen Dimer-Basissatz die jeweiligen Energien der beiden Monomere in ihren jeweiligen Monomer-Basissätzen zu subtrahieren:

$$E_{int} = E^{AB,\{AB\}} - E^{A,\{A\}} - E^{B,\{B\}}. \quad (4.1)$$

Dieser Ansatz beinhaltet jedoch eine nicht ausgewogene Beschreibung der Basissätze der Monomere gegenüber dem Dimer, denn der Basissatz des Dimers ist hier größer und damit vollständiger als die Basissätze der Monomere. Dies bedeutet, daß bei diesem Verfahren die Wechselwirkungsenergien immer als relativ gesehen zu negativ eingeschätzt werden, denn es werden hier von einem negativen Energiewert zwei Werte subtrahiert, die zu positiv sind. Um eine ausgewogene Beschreibung der Basissätze des Dimers und der Monomere zu erreichen, wurde von Boys und Bernardi das Counterpoise-Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Monomere ebenfalls im vollen Dimer-Basissatz berechnet werden [74]:

$$E_{int} = E^{AB,\{AB\}} - E^{A,\{AB\}} - E^{B,\{AB\}}. \quad (4.2)$$

Die Richtigkeit des Counterpoise-Verfahrens ist lange Zeit angezweifelt worden (vgl. die entsprechende Diskussion in [75, 76]), zumal oft bei Verwendung zu kleiner Basissätze die nicht Counterpoise-korrigierten Wechselwirkungsenergien (4.2) besser zu sein scheinen als die korrigierten (4.1), da sich der Fehler der als zu niedrig eingeschätzten unkorrigierten Wechselwirkungsenergien mit dem Fehler der Unvollständigkeit des Basissatzes (Basis set incompleteness error, BSIE) zufälligerweise ausgleichen kann. Ferner ist zu erwähnen, daß im Grenzfall eines vollständigen Basissatzes die Counterpoise-korrigierte und die nicht korrigierte Wechselwirkungsenergie identisch werden.

Die Adäquatheit des Counterpoise-Verfahrens läßt sich anhand des Heitler-London-Beitrag zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie zeigen [75, 76]. Die Heitler-London-Energie ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators des Gesamtsystems

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} = \mathbf{H}^A + \mathbf{H}^B + \mathbf{V} \quad (4.3)$$

für eine Wellenfunktion, die durch das antisymmetrisierte Produkt der exakten Wellenfunktionen von Molekül A und B , d.h. der Eigenfunktionen von \mathbf{H}^A und \mathbf{H}^B gegeben ist:

$$E_{HL}^{AB} = \frac{\langle \mathcal{A}\phi_0^A\phi_0^B | \mathbf{H} | \mathcal{A}\phi_0^A\phi_0^B \rangle}{\langle \mathcal{A}\phi_0^A\phi_0^B | \mathcal{A}\phi_0^A\phi_0^B \rangle}. \quad (4.4)$$

Weil nun \mathbf{H} und \mathcal{A} vertauschen, folgt:

$$E_{HL}^{AB} = \frac{\langle \phi_0^A \phi_0^B | \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} | \mathcal{A} \phi_0^A \phi_0^B \rangle}{\langle \phi_0^A \phi_0^B | \mathcal{A} \phi_0^A \phi_0^B \rangle}. \quad (4.5)$$

Wegen

$$\mathbf{H}_0 |\phi_0^A\rangle |\phi_0^B\rangle = (E^A + E^B) |\phi_0^A\rangle |\phi_0^B\rangle = E_0 |\phi_0^A\rangle |\phi_0^B\rangle \quad (4.6)$$

folgt:

$$E_{HL}^{AB} = E^A + E^B + \frac{\langle \phi_0^A \phi_0^B | \mathbf{V} | \mathcal{A} \phi_0^A \phi_0^B \rangle}{\langle \phi_0^A \phi_0^B | \mathcal{A} \phi_0^A \phi_0^B \rangle} \quad (4.7)$$

$$= E^A + E^B + E^{(1)} = E^A + E^B + E_{elstat}^{(1)} + E_{exch}^{(1)}. \quad (4.8)$$

Verwendet man nun jedoch endliche Basissätze und damit automatisch nicht-exakte Eigenfunktionen ψ_0^A und ψ_0^B von \mathbf{H}^A und \mathbf{H}^B , gilt (4.6) nicht mehr, und man erhält stattdessen:

$$E_{HL}^{AB} = E^A + E^B + \frac{\langle \psi_0^A \psi_0^B | \mathbf{H}_0 - E_0 | \mathcal{A} \psi_0^A \psi_0^B \rangle}{\langle \psi_0^A \psi_0^B | \mathcal{A} \psi_0^A \psi_0^B \rangle} + \frac{\langle \psi_0^A \psi_0^B | \mathbf{V} | \mathcal{A} \psi_0^A \psi_0^B \rangle}{\langle \psi_0^A \psi_0^B | \mathcal{A} \psi_0^A \psi_0^B \rangle} \quad (4.9)$$

$$= E^A + E^B + \Delta + E^{(1)}. \quad (4.10)$$

Hierbei entspricht der dritte Term Δ dem Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE). Es läßt sich nun zeigen [138], daß Δ auch dann verschwindet, wenn die Wellenfunktionen für A und B in einem finiten, vollen Dimer-Basissatz auf full CI-Niveau berechnet werden. Somit liefert das Counterpoise-Verfahren BSSE-freie Wechselwirkungsenergien 1. Ordnung.

Um nach diesem Verfahren eine vollständige Korrektur des BSSE auf HF-Niveau zu erreichen, ist zu beachten, daß das Hartree-Fock-Verfahren den Funktionenraum der besetzten Orbitale benutzt. Konform mit dem beschriebenen Sachverhalt erhält man somit die BSSE-freie Wechselwirkungsenergie als Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie des Dimers und den Energien der Monomere, die nach einem CI-Verfahren berechnet wurden, das ausschließlich sämtliche Anregungen des Monomers in die besetzten Orbitale des anderen Monomers berücksichtigt. Dieses BSSE-Korrekturverfahren wird als "Configuration State Counterpoise Procedure" (CSCP) bezeichnet (Abschnitt IV E in [76]):

$$\Delta E^{CSCP} = E^{AB, HF} - E^{A, \{AB\}, \text{limited full CI}} - E^{B, \{AB\}, \text{limited full CI}}. \quad (4.11)$$

Dieses Verfahren korrigiert den BSSE vollständig. Verwendet man dagegen auf HF-Niveau die herkömmliche Counterpoise-Korrektur:

$$\Delta E^{CP} = E^{AB, HF} - E^{A, \{AB\}, HF} - E^{B, \{AB\}, HF}, \quad (4.12)$$

verbleibt ein Anteil vom BSSE, der proportional zur 4. Potenz des Überlappungs-Integrals ist, der sogenannte "Configuration Set Superposition Error" (CSSE) (Abschnitt IV E in [76]). Der CSSE ist in der Regel vernachlässigbar klein.

Bei dem Counterpoise-Verfahren werden die Monomere in dem vollen Dimer-Basissatz berechnet, d.h. in einem Basissatz, der der Monomersymmetrie nicht entspricht. Hierbei können Artefakte in der Beschreibung der Monomere auf dem jeweiligen ab-initio-Niveau auftreten, die sich auf die berechneten intermolekularen Wechselwirkungsenergien auswirken und die man als Basissatz-Superpositionsfehler höherer Ordnung bezeichnet. Der oben besprochene

Basissatz-Superpositionsfehler soll dagegen in dieser Arbeit als BSSE 0. Ordnung bezeichnet werden. Ein Basissatz-Superpositionsfehler 1. Ordnung ist dann der Effekt der durch den Basissatz am “Geister”-Monomer deformierten Monomer-Elektronendichten (und Dichtematrizen) auf die intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge erster Ordnung (d. h. die elektrostatischen Wechselwirkungsbeiträge) und ihre Austauschkorrektur. Gleichmaßen ist der BSSE 2. Ordnung der Einfluß des Geisterbasissatzes auf die statischen- und response-Eigenschaften des Monomers, die in die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge 2. Ordnung eingehen. Was hier als ein BSSE 1., 2. oder 3. Ordnung u.s.w. bezeichnet würde, ist in der Literatur als “BSSE höherer Ordnung” [139] oder “sekundärer BSSE” [140] bezeichnet worden. Dieser BSSE höherer Ordnung kann nicht durch die Counterpoise-Korrektur beseitigt werden.

Teil II

Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien des Wasserdimers mit ab-initio-Verfahren

Kapitel 5

Untersuchung des Einflusses von Bondfunktionen und unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen auf intermolekulare Wechselwirkungsenergiebeiträge

Die langsame Konvergenz des Dispersionsenergiebeitrages zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie mit dem Basissatz war lange Zeit ein schwerwiegendes Problem bei der Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien. Zur Beschreibung des Dispersionsenergiebeitrages sollte der Basissatz so konstruiert sein, daß er möglichst viele Vorzeichenwechsel (‐Knoten‐) der Wellenfunktion im zwischenmolekularen Bereich beschreiben kann [141]. Will man somit die Dispersionsenergie mit herkömmlichen dimerzentrierten Basissätzen konvergieren, benötigt man sehr viele diffuse Basisfunktionen mit sehr hohen Drehimpulsquantenzahlen [142, 143, 144], was die ab-initio-Rechnungen sehr aufwendig macht. Ein nicht so aufwendiges Verfahren, den Dispersionsenergiebeitrag nahezu zur Konvergenz zu bringen, stellt die Positionierung von Basisfunktionen, sogenannter Bondfunktionen, an einen Punkt in der zwischenmolekularen Region dar [109, 110, 111, 112]. Als ein weiteres Verfahren zur Verkürzung der Rechenzeit bei der Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen ermöglicht das SAPT-Verfahren die Verwendung unterschiedlicher Basisfunktions-Teilsätze zur Beschreibung der Relaxation der Monomerwellenfunktionen als Folge der Störung durch das Potential des anderen Monomers [107]. Bondfunktionen und unterschiedliche Basisfunktions-Teilsätze haben zweifellos nicht nur einen Einfluß auf die Konvergenz der einzelnen SAPT-Energiebeiträge, sie rufen auch artifizielle Deformationen der Monomerelektronendichten bzw. -Dichtematrizen hervor und beeinflussen auf unerwünschte Art und Weise die statischen- und response-Eigenschaften der Monomere, was einen Basissatz-Superpositionsfehler höherer Ordnung bei den intermolekularen Wechselwirkungsenergien hervorruft.

Diese Effekte sollen in diesem Kapitel an einer Reihe von Beispielgeometrien des Wasserdimers untersucht werden, um ein rechenzeitunaufwendiges und genaues Verfahren zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien mit SAPT zu entwickeln und dessen Genauigkeit abzuschätzen. Hierzu wird zunächst die Konvergenz der supermolekularen Hartree-Fock- und MP2-Wechselwirkungsenergien mit der Größe des Basissatzes mit und ohne Bondfunktionen untersucht. Anschließend wird betrachtet, wie sich das Hinzufügen von Bondfunktionen auf die einzelnen SAPT-Energiebeiträge auswirkt. Dann wird erkundet, wie die einzelnen

SAPT-Energiebeiträge mit dem Basisfunktions-Teilsatz konvergieren und auf der Basis der hierbei erhaltenen Ergebnisse ein Basisfunktions-Teilsatz-Kombinationsschema erstellt, mit dem sich unter nur geringfügigen Einbußen an Genauigkeit merkliche Rechenzeit-Ersparnisse bei SAPT-Rechnungen erzielen lassen. Zuletzt wird untersucht, wie stark sich die einzelnen SAPT-Energiebeiträge bei Verschieben der Bondfunktionen ändern und welche Ergebnisse SAPT für die intermolekulare Gesamtwechselwirkungsenergie im Vergleich zu anderen Korrelationsverfahren liefert.

5.1 Bondfunktionen

Bondfunktionen wurden zum ersten mal 1977 verwendet, um die Dissoziationsenergien von kovalenten Verbindungen [145] und van der Waals-Komplexen [108] zu verbessern. Sehr bald wurden die Bondfunktionen dahingehend kritisiert, einen großen Basissatz-Superpositionsfehler zu verursachen, insbesondere bei Elektronenkorrelationsrechnungen [146]. Hiernach wurden die Bondfunktionen kaum noch für die Beschreibung kovalenter Bindungen benutzt, wohl aber für die Berechnung Counterpoise-korrigierter intermolekularer Wechselwirkungsenergien [147, 148, 149, 150]. Tao et al. [109, 110, 111, 112] haben die Effekte der Bondfunktionen auf die korrelierten Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie, in diesem Fall vor allem auf die Dispersionsenergie, untersucht und Kriterien für ihre Anwendung entwickelt. Hierzu haben sie vorgeschlagen, erst den Basissatz des Monomers so abzusättigen, daß der Basissatz-Superpositionsfehler auf Hartree-Fock-Niveau minimal ist und hinreichend viele Korrelationsfunktionen in dem Monomer-Basissatz zu verwenden. Es hat sich gezeigt, daß, wenn dies erfüllt ist, die intermolekularen Wechselwirkungsenergien weitgehend stabil sind gegenüber einer Verschiebung der Bondfunktionen und der Änderung ihrer Exponenten. Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß der Intramonomer-Korrelationsbeitrag zu dem elektrostatischen Wechselwirkungsenergiebeitrag erster Ordnung deutlich beeinflußt wird [151, 152, 141].

5.2 Für die Untersuchungen verwendete Beispielgeometrien und Basissätze

Die in dieser Arbeit untersuchten bzw. verwendeten Basissätze basieren auf den aug-cc-pVDZ-, aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basissätzen von Dunning et al. [153, 154]. Addiert man zu diesen Basissätzen Bondfunktionen, erhält man die Basissätze, die in dieser Arbeit mit apVDZ bzw. apVTZ bezeichnet werden. Als Bondfunktionssatz für den apVDZ-Basissatz wurde hier der [3s2p1d]-Funktionssatz aus [155] mit den Exponenten (s: 0.553063, 0.250866, 0.117111, p: 0.392, 0.142 und d: 0.328) verwendet. Für den apVTZ-Basissatz und die Rechnungen mit dem apVQZ-Basissatz wurde dieser Bondfunktionssatz um eine f-Funktion mit einem Exponenten von 0.372 erweitert.

Das SAPT-Programm erlaubt als Basis-Teilsatz für die Relaxation der gestörten Monomerwellenfunktionen nicht nur den vollen Dimer-Basissatz mit oder ohne Bondfunktionen, sondern auch Teilsätze dieser Basissätze [107]. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Notation wurde für den Monomer-Basissatz ohne Bondfunktionen das Kürzel “MC” (monomer centered) gewählt und für den vollen Dimer-Basissatz ohne Bondfunktionen das Kürzel “DC” (dimer centered). Die Bondfunktionen selbst werden mit dem Kürzel “b” belegt. Es kann ferner ein Basis-Teilsatz benutzt werden, der den Basissatz des anderen (“Geister-”) Monomers ohne Polarisationsfunktionen darstellt [107] und hier mit dem Kürzel “f” bezeichnet wird. Somit

lassen sich die in Tabelle 5.1 gezeigten Basis-Teilsätze erstellen:

Tabelle 5.1: Basis-Teilsätze.

Hier verwendete Notation	Notation nach [107]	Anzahl der Basisfunktionen apVDZ	Anzahl der Basisfunktionen apVTZ
MC	MCBS	41	92
MC+f		60	117
DC	DCBS	82	184
MC+b		55	113
MC+b+f	MC+BS	74	138
DC+b	DC+BS	96	205

Für die Wasserdimer-Geometrien, die in dieser Arbeit untersucht wurden und die für die Konstruktion des in dieser Arbeit beschriebenen Modellpotentials verwendet wurden, wurde die über die Grundzustandsschwingung gemittelte Monomergeometrie verwendet [155]. Diese Geometrie hat einen OH -Abstand von 0.9716 Å und einen HOH -Winkel von 104.69°. An dieser Stelle sei nun die in dieser Arbeit verwendete Notation für die Geometrien des Wasserdimers erläutert. Hierbei werden die Wassermomere zu imaginären Tetraedern erweitert, indem man das Sauerstoffatom in das Zentrum und die beiden Wasserstoffatome auf eine Kante des Tetraeders legt. Die Spitzen des Tetraeders, die in der Nähe eines Wasserstoffatoms liegen, bezeichnet man mit "H" und die Spitzen, die in der Nähe eines freien Elektronenpaars liegen, bezeichnet man mit "X". Man kann nun die Wasserdimere bilden, indem man die Spitzen, Kanten und Flächen der Tetraeder in unterschiedlichen Kombinationen und mit unterschiedlichen Diederwinkeln aneinander legt. Die Bezeichnung des Dimers ist dann die durch einen Bindestrich getrennte Aneinanderreihung der Bezeichnungen der aufeinanderzeigenden Spitzen, Kanten bzw. Flächen der beiden Tetraeder. So bedeutet z.B. die Dimer-Geometriebezeichnung H-XX, daß ein Tetraeder mit einer Wasserstoffatom-Spitze auf die zwischen den freien Elektronenpaaren verlaufende Kante des anderen Tetraeders zeigt.

Zur Berechnung der ab-initio-Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers, die hier zur Konstruktion des intermolekularen Modellpotentials verwendet wurden, wurden alle möglichen Spitze-Spitze-, Spitze-Kante-, Spitze-Fläche-, Kante-Kante-, Kante-Fläche- und Fläche-Fläche-Kombinationen mit unterschiedlichen Diederwinkeln gewählt. Die so erhaltenen Geometrien sind in Anhang C gezeigt. Für jede dieser Geometrien wurden fünf unterschiedliche OO -Abstände betrachtet, in der Regel waren dies 2.5 Å, 2.75 Å, 3 Å, 3.25 Å und 3.5 Å. Insgesamt wurden 472 Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche berechnet. Diese Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche, die zur Konstruktion des in dieser Arbeit vorgestellten Modellpotentials verwendet wurden, wurden mit SAPT in dem apVTZ-Basisatz mit dem in Kapitel 5.5.4 beschriebenen Basis-Teilsatz-Kombinationsschema berechnet.

Die H-X-Geometrien in diesem Abschnitt sind im Gegensatz zu den anderen Geometrien nicht exakt von diesem Tetraeder-Modell abgeleitet - obwohl sie diesem sehr nahe kommen. H-X2 ist nämlich das SAPT-optimierte Minimum der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers aus [155]. H-X1 und H-X3 sind durch Verschiebung der Monomere aus dieser Geometrie hervorgegangen (Verkürzung bzw. Verlängerung der O–O-Abstände bei konstanten Orientierungen der Monomere). Die xyz-Koordinaten der in diesem Abschnitt untersuchten

Geometrien findet man in Anhang A. Bei einigen Rechnungen wurden ferner die Wasserdimer-Geometrien von Schütz et al. [80] und Halkier et al. [79] verwendet.

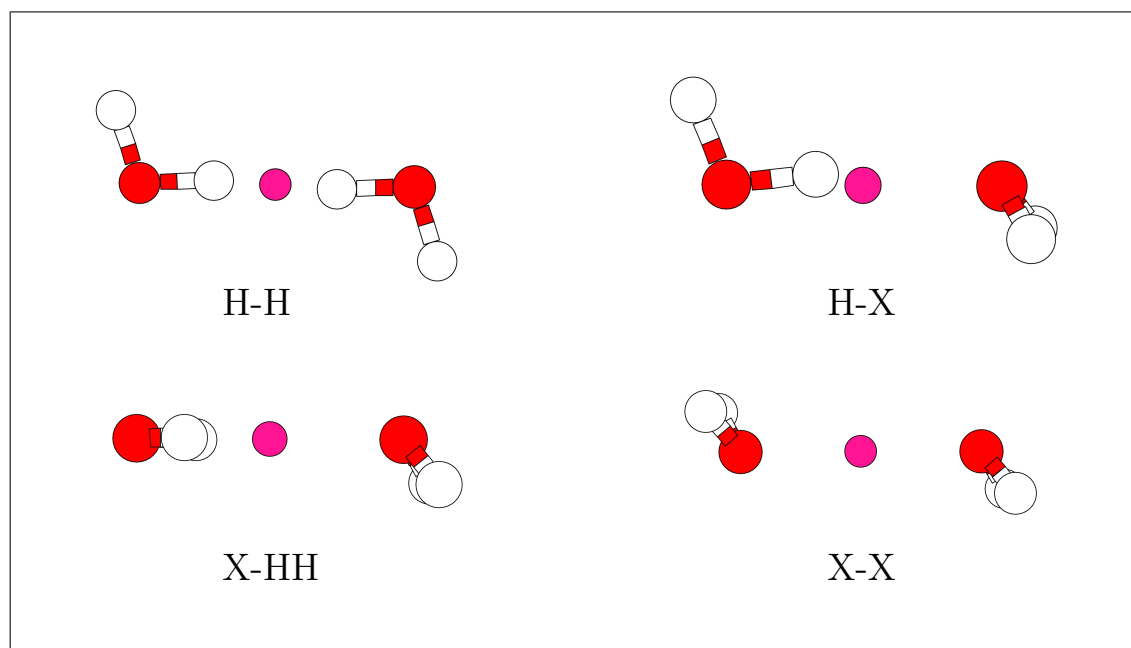


Abbildung 5.1: Untersuchte Wasserdimer-Geometrien. Der Punkt zwischen den Monomeren zeigt die Position der Bondfunktionen an.

5.3 Einfluß von Bondfunktionen auf supermolekulare Wechselwirkungsenergien

5.3.1 Einfluß der Bondfunktionen auf die supermolekularen Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien

Ein Einfluß der Bondfunktionen auf die HF-Wechselwirkungsenergien ist ein unerwünschter Effekt, der auf das Vorhandensein eines Basissatz-Superpositionsfehlers höherer Ordnung hindeutet. Auch der Basissatz-Superpositionsfehler nullter Ordnung wird durch Bondfunktionen erhöht, und zwar umso gravierender, je kleiner der Basissatz ist. Die Änderung der Counterpoise-korrigierten Wechselwirkungsenergien bei einer Erweiterung des Basissatzes um Bondfunktionen (siehe Tabelle 5.2) ist bei dem aug-cc-pVQZ-Basissatz vernachlässigbar. Bei dem aug-cc-pVTZ-Basissatz ist der Effekt gering, wobei vor allem bei der Minimumsgeometrie H-X₂ der Effekt mit 0.14 kJ/mol am größten ist. Bei dem aug-cc-pVDZ-Basissatz ist der Einfluß eines Hinzufügens von Bondfunktionen bei allen untersuchten Geometrien signifikant.

Ein Vergleich mit den aug-cc-pVQZ-Ergebnissen zeigt, daß die Counterpoise-korrigierten Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz anscheinend gut konvergieren, wobei Bondfunktionen die Konvergenz noch ein wenig verbessern.

Tabelle 5.2: Unkorrigierte und Counterpoise-korrigierte Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien (in kJ/mol).

Geometrie	Basissatz	unkorrigiert		korrigiert	
		DC	DC+b	DC	DC+b
H-H	apVDZ	26.24	20.64	27.33	27.73
	apVTZ	27.09	26.36	27.45	27.50
	apVQZ	27.38	27.25	27.47	27.47
H-X1		14.24	6.83	15.95	14.79
		14.04	13.39	14.63	14.55
		14.31	14.20	14.51	14.51
H-X2		-16.70	-22.35	-15.78	-15.91
		-15.98	-16.72	-15.69	-15.83
		-15.96	-16.08	-15.84	-15.83
H-X3		-13.82	-18.32	-13.36	-13.29
		-13.39	-13.99	-13.16	-13.20
		-13.27	-13.39	-13.19	-13.19
X-HH		-2.35	-6.07	-1.57	-1.38
		-1.57	-2.08	-1.33	-1.36
		-1.42	-1.54	-1.33	-1.35
X-X		15.21	10.85	15.52	15.13
		14.94	14.32	15.15	15.14
		15.06	14.94	15.12	15.13
Halkier (Ref. [79])		-15.70	-21.61	-14.64	-14.82
		-14.92	-15.69	-14.59	-14.74
		-14.88	-15.00	-14.75	-14.74

5.3.2 Einfluß der Bondfunktionen auf die supermolekularen frozen core MP2 - Wechselwirkungsenergien

Hauptmotivation für die Benutzung von Bondfunktionen ist die Konvergenzverbesserung der korrelierten Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie (vgl. Tabelle 5.3). Ein Nachteil ist jedoch, daß sich bei Verwendung von Bondfunktionen Extrapolationsverfahren auf das Basissatzlimit nicht mehr standardmäßig und ohne Vorsicht anwenden lassen. Besonders effizient verbessern Bondfunktionen die Korrelationsbeiträge zu intermolekularen Wechselwirkungsenergien bei Geometrien, bei denen sich nur wenig Basisfunktionen auf der O–O-Achse befinden, wie z.B. bei den X-X-Geometrien.

Die Counterpoise-korrigierten MP2-Wechselwirkungsenergien in dem apVTZ-Basissatz (mit Bondfunktionen) sind mit Ausnahme der H-H- und X-X-Geometrien weit vom Basissatzlimit entfernt. Die apVTZ-Wechselwirkungsenergien der X-HH- und der der H-X- Geometrien liegen zwischen den apVTZ- und den apVQZ-Wechselwirkungsenergien ohne Bondfunktionen. Bei dem apVQZ-Basissatz ist der Einfluß der Bondfunktionen auf die Wechselwirkungsenergie kleiner als 0.1 kJ/mol. Dennoch ist bei der Halkier-Geometrie die MP2-Wechselwirkungsenergie in dem apVQZ-Basissatz mit Bondfunktionen mit -20.11 kJ/mol noch deutlich vom geschätzten frozen core MP2-Basissatzlimit mit -20.5 ± 0.1 kJ/mol entfernt [79, 81]. Bei der H-H-Geometrie haben die Bondfunktionen bei allen drei Basissätzen keinen Einfluß auf die Wechselwirkungsenergie. Dies scheint auf dem ersten Blick an der Häufung von Basisfunktionen auf der O – O-Achse zu liegen. Berücksichtigt man jedoch, daß die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie bei dieser Geometrie durch die Bondfunktionen angehoben wird (bei dem apVDZ-Basissatz um 0.40 kJ/mol), sieht man, daß hier eine gegenseitige Kompensation der Effekte der Bondfunktionen auf korrelierte- und Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergiebeiträge vorliegt.

Die Effekte der Bondfunktionen auf die MP2-Korrelationsbeiträge $E_{int}^{MP2} - E_{int}^{HF}$ zu den Wechselwirkungsenergien in dem apVDZ- (apVTZ-) Basissatz (vgl. Tabelle 5.2 und 5.3) lassen sich größenordnungsmäßig in drei Gruppen von Geometrien einteilen: In der ersten Gruppe befindet sich H-X1 mit einer Energieerniedrigung von -1.38 (-0.32) kJ/mol durch Hinzufügen von Bondfunktionen zum Basissatz. In der zweiten Gruppe sind mit Energieerniedrigungen von -0.86, -0.97 und -0.51 (-0.21, -0.29 und -0.21) kJ/mol die H-X2, die X-HH und die X-X Geometrien. Die dritte Gruppe bilden die H-H und H-X3 Geometrien mit Energieerniedrigungen von -0.43 und -0.37 (-0.09 und -0.11) kJ/mol beim Hinzufügen von Bondfunktionen zum Basissatz. Damit sieht man, daß die Effekte der Bondfunktionen scheinbar hauptsächlich von O – O-Abstand und nicht von der gegenseitigen Orientierung der Monomere abhängen. Da nun die Effekte der Bondfunktionen auf die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien stärker abhängig von der gegenseitigen Orientierung der Monomere sind, können in den unterschiedlichen Regionen der intermolekularen Potentialenergiefläche die Effekte der Bondfunktionen auf die Wechselwirkungsenergie variieren.

Tabelle 5.3: Unkorrigierte und Counterpoise-korrigierte MP2 (frozen-core) Wechselwirkungsenergien (in kJ/mol).

Geometrie	Basissatz	unkorrigiert		korrigiert	
		DC	DC+b	DC	DC+b
H-H	apVDZ	18.57	3.81	21.99	21.96
	apVTZ	19.51	15.01	21.71	21.67
	apVQZ	20.38	18.83	21.68	21.68
H-X1		1.06	-22.34	8.19	5.65
		-0.49	-7.27	3.19	2.79
		-0.47	-2.25	1.58	1.53
H-X2		-22.09	-40.48	-18.82	-19.81
		-21.90	-27.48	-20.04	-20.39
		-21.61	-23.44	-20.69	-20.72
H-X3		-16.10	-29.90	-14.38	-14.68
		-15.79	-19.84	-14.64	-14.77
		-15.30	-16.84	-14.85	-14.87
X-HH		-5.60	-22.90	-3.47	-4.24
		-5.52	-10.72	-4.38	-4.70
		-5.36	-6.78	-4.82	-4.92
X-X		11.63	-5.83	12.67	11.77
		10.93	5.53	11.72	11.50
		11.25	9.65	11.54	11.45
Halkier (Ref. [79])		-21.58	-40.85	-17.99	-19.09
		-21.36	-27.29	-19.37	-19.74
		-21.07	-22.95	-20.08	-20.11

5.4 Einfluß der Bondfunktionen auf die SAPT - Wechselwirkungsenergiebeiträge

5.4.1 Einfluß der Bondfunktionen auf die Hartree-Fock-Einzelbeiträge zur Wechselwirkungsenergie

Die stärkste Änderung der Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie bei einem Hinzufügen von Bondfunktionen in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz zeigt die H-X2-Geometrie (vgl. Tabelle 5.4). Diese starke Variation wird vor allem durch $E_{pol}^{(10)}$ verursacht, was auf einen Basissatz-Superpositionsfehler erster Ordnung hinweist. In Vergleich dazu sind bei der H-X1 - Geometrie die Bondfunktionen näher an den Basisfunktionen des Brücken - Wasserstoffatoms positioniert. Bei dieser Geometrie heben sich die Effekte der Bondfunktionen auf $E_{pol}^{(10)}$ und $E_{exch}^{(10)}$ in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz weitgehend gegenseitig auf. Die Änderungen von $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ bei Hinzufügen von Bondfunktionen sind entweder klein oder heben sich gegenseitig auf. Letzteres ist vor allem bei dem aug-cc-pVDZ-Basissatz der Fall. Somit ist es auch in dem aug-cc-pVDZ-Basissatz der $E_{pol}^{(10)}$ -Energiebeitrag, der hauptsächlich die Änderungen der Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie bei Hinzufügen von Bondfunktionen zum Basissatz verursacht. Für den aug-cc-pVTZ-Basissatz ist somit ein Ansteigen des Basissatz-Superpositionsfehlers höherer Ordnung als Folge der Verwendung von Bondfunktionen nicht völlig auszuschließen, während er in dem aug-cc-pVDZ-Basissatz mit Sicherheit vorhanden ist, er aber nicht unbedingt negativen Einfluß auf die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien hat.

Vergleicht man die aug-cc-pVDZ/DC+b und die aug-cc-pVTZ/DC+b - Wechselwirkungsenergien, so sieht man, daß die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie bereits in dem aug-cc-pVDZ-Basissatz gut konvergiert zu sein scheint, wobei die maximale Abweichung bei 0.1 kJ/mol liegt, mit Ausnahme der H-H- und der H-X1-Geometrien. Hierbei können sich die einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge zur Hartree-Fock-Energie von dem aug-cc-pVDZ/DC+b- zum aug-cc-pVTZ/DC+b-Basissatz viel stärker als 0.1 kJ/mol ändern (bis zu 3.4 kJ/mol), was vor allem für $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ gilt, wobei sich die Änderungen in diesen Beiträgen gegenseitig aufheben. Dies scheint auch bei den Induktionsenergiebeiträgen höherer Ordnung der Fall zu sein, denn δ_{int}^{HF} ändert sich insgesamt nur geringfügig vom aug-cc-pVDZ/DC+b- zum aug-cc-pVTZ/DC+b-Basissatz. Eine Ausnahme ist hier die H-X1 - Geometrie, wo die Induktionsenergiebeiträge sehr groß sind. Dies könnte daran liegen, daß der aug-cc-pVDZ/DC+b-Basissatz nicht mehr in der Lage ist, den großen Charge-Transfer-Beitrag zu beschreiben. Somit sind also mit Ausnahme der H-X1 - Geometrie hauptsächlich $E_{pol}^{(10)}$ und $E_{exch}^{(10)}$ für die Änderungen in E_{int}^{HF} beim Übergang vom aug-cc-pVDZ/DC+b- zum aug-cc-pVTZ/DC+b-Basissatz verantwortlich.

5.4.2 Einfluß der Bondfunktionen auf die Korrelationsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie

Der Zweck der Verwendung der Bondfunktionen bei intermolekularen Wechselwirkungen ist die Verbesserung der Beschreibung der Dispersionsenergie. Bondfunktionen sind nämlich weitaus besser als molekülzentrierte Polarisationsfunktionen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen in der Lage, in der Region zwischen den beiden Molekülen den "cusp" in der Elektron-Elektron-Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu beschreiben [141]. Übereinstimmend hiermit läßt sich beobachten, daß der Einfluß der Bondfunktionen auf die Korrelationsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie entscheidend durch die Änderung der Dispersionsenergien bestimmt

wird. Demgegenüber ist der Einfluß der Bondfunktionen auf die korrelierten Elektrostatik- und Induktionsbeiträge in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz vernachlässigbar und in dem aug-cc-pVDZ-Basissatz gering. Weil die Dispersionsenergie aber kaum von der gegenseitigen Orientierung der Monomere abhängt, erklärt sich hiermit auch die geringe Monomer-Orientierungsabhängigkeit des Effektes der Bondfunktionen auf die Korrelationsbeiträge zur Wechselwirkungsenergie, die bereits bei der Untersuchung der MP2-Wechselwirkungsenergien beobachtet wurde. Die Korrelationsbeiträge zweiter Ordnung $E_{corr}^{(2)}$ zur Wechselwirkungsenergie sind nach Zufügen der Bondfunktionen nahezu konvergiert, wie ein Vergleich der apVTZ-DC+b- mit den apVDZ-DC+b- sowie der apVTZ-DC- mit den apVDZ-DC-Energien zeigt. Im DC+b-Basis-Teilsatz ist vor allem die Summe der Korrelationsbeiträge erster Ordnung schwer zu konvergieren. Die Differenzen von $\varepsilon_{pol,resp}^{(1)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$ zwischen dem apVDZ-DC+b- und dem apVTZ-DC+b-Basissatz liegen bei -0.20, -4.31, -1.22, -0.34, -0.84 und -0.41 kJ/mol für die Geometrien H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH und X-X. An der Diskussion der MP2-Wechselwirkungsenergien sieht man, daß die Summe der Korrelationsenergiebeiträge erster Ordnung selbst in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz noch nicht konvergiert ist. Demgegenüber läßt sich $E_{corr}^{(2)}$ bereits in dem apVDZ-DC+b-Basissatz hinreichend genau beschreiben.

In dem apVTZ-DC+b-Basissatz sind bei der H-X2 Geometrie die Abweichungen der Einzelenergiebeiträge von den Werten des MC+b+f-Basissatzes von Mas et al. mit 152 Funktionen geringer als 0.1 kJ/mol mit Ausnahme von $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ mit Abweichungen von -0.3 und +0.3 kJ/mol, sowie von $\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$, welches in unserem Fall um 0.15 kJ/mol niedriger ist.

5.5 Konvergenz der SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge mit Basis-Teilsätzen

Die Bezugsenergie für die folgenden Vergleiche der Basis-Teilsätze ist die Energie im DC+b-Basis-Teilsatz des entsprechenden Basissatzes. Zwar kann die Wechselwirkungsenergie im DC+b-Basis-Teilsatz mit einem Basissatz-Superpositionsfehler höherer Ordnung kontaminiert sein, doch derartige Effekte sind in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz nur noch gering. Andererseits sind die einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge nur sehr schwer in dem reinen MC+b Basis-Teilsatz zu konvergieren. In den Abbildungen 5.2-5.5 sind die Differenzen der Wechselwirkungsenergien im jeweiligen Basis-Teilsatz zur Wechselwirkungsenergie im vollen DC+b-Basis-Teilsatz des gleichen Basissatzes aufgetragen. Die unterbrochenen Linien beschreiben die augcc-pVDZ-Energiedifferenzen und die durchgezogenen Linien die aug-cc-pVTZ-Energiedifferenzen. Beispielsweise bedeutet in unserer Notation $\Delta E_{pol}^{(10)}(MC, apVTZ) = E_{pol}^{(10)}(MC, apVTZ) - E_{pol}^{(10)}(DC+b, apVTZ)$. Die Reihenfolge der Energien ist H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH und X-X.

5.5.1 Elektrostatische Beiträge

Die Konvergenz der elektrostatischen Wechselwirkungsbeiträge mit Basis-Teilsätzen ist aus Abbildung 5.2 und aus den entsprechenden numerischen Daten in den Tabellen E.1 und E.2 in Anhang E ersichtlich.

$E_{pol}^{(10)}$ und $E_{exch}^{(10)}$ sind in dem apVTZ-Basissatz im DC- und MC+b+f-Basis-Teilsatz gut konvergiert, im apVDZ Basissatz dagegen nur im MC+b+f-Basis-Teilsatz. In dem apVTZ-

Tabelle 5.4: DC+b- und DC-Basis-Teilsatz-Energiebeiträge (in kJ/mol) für die apVDZ- und apVTZ-Basisätze.

Energie- beitrag	Basis- satz	H-H		H-X1		H-X2		H-X3		X-HH		X-X	
		DC	DC+b	DC	DC+b	DC	DC+b	DC	DC+b	DC	DC+b	DC	DC+b
$E_{pol}^{(10)}$	apVDZ	21.95	22.43	-87.49	-88.28	-32.55	-32.52	-15.52	-15.41	-15.41	-15.04	8.35	8.05
	apVTZ	22.16	22.19	-87.92	-88.02	-32.30	-32.38	-15.28	-15.31	-15.02	-15.03	8.03	8.05
	Diff.	0.21	-0.24	-0.43	0.26	0.25	0.14	0.24	0.09	0.39	0.01	-0.32	-0.00
$E_{exch}^{(10)}$		11.02	11.07	143.82	144.28	25.01	25.03	4.14	4.15	16.11	16.05	8.66	8.64
		11.02	11.03	144.03	144.10	24.99	24.96	4.13	4.14	16.09	16.08	8.67	8.66
		0.00	-0.04	0.21	-0.18	-0.02	-0.08	-0.01	-0.01	-0.02	0.03	0.01	0.01
$E_{ind,resp}^{(20)}$		-6.56	-6.69	-62.60	-62.85	-10.29	-10.36	-2.16	-2.22	-5.62	-5.40	-3.00	-2.84
		-6.68	-6.74	-66.03	-66.29	-10.79	-10.79	-2.22	-2.24	-5.91	-5.93	-3.25	-3.24
		-0.12	-0.05	-3.43	-3.44	-0.50	-0.43	-0.06	-0.02	-0.29	-0.53	-0.25	-0.39
$E_{exch-ind,resp}^{(20)}$		2.28	2.29	39.89	39.74	5.32	5.25	0.71	0.73	4.09	3.78	1.94	1.72
		2.32	2.38	42.86	43.08	5.73	5.69	0.74	0.75	4.31	4.31	2.14	2.11
		0.04	0.09	2.97	3.34	0.41	0.45	0.03	0.02	0.22	0.53	0.20	0.39
δ_{int}^{HF}		-1.36	-1.37	-17.68	-18.09	-3.26	-3.32	-0.53	-0.54	-0.74	-0.77	-0.43	-0.43
		-1.37	-1.36	-18.32	-18.31	-3.31	-3.32	-0.54	-0.54	-0.79	-0.79	-0.43	-0.43
		-0.01	0.01	-0.64	-0.22	-0.05	-0.00	-0.01	0.00	-0.05	-0.02	0.00	0.00
E_{int}^{HF}		27.33	27.73	15.95	14.79	-15.78	-15.91	-13.36	-13.29	-1.58	-1.38	15.52	15.14
		27.45	27.50	14.63	14.55	-15.69	-15.83	-13.16	-13.20	-1.33	-1.36	15.15	15.14
		0.12	-0.23	-1.32	-0.24	0.09	0.08	0.20	0.09	0.25	0.03	-0.37	0.01
$\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$		-1.77	-1.67	0.19	0.25	0.99	0.98	0.90	0.87	-0.02	0.05	-1.37	-1.30
		-1.28	-1.30	1.06	1.02	1.05	1.05	0.81	0.81	0.21	0.22	-1.08	-1.09
		0.49	0.37	0.87	0.77	0.06	0.07	-0.09	-0.06	0.23	0.16	0.29	0.21
$\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$		2.57	2.52	18.69	18.76	5.50	5.45	1.32	1.30	4.75	4.80	2.70	2.68
		1.96	1.94	13.78	13.69	4.18	4.16	1.01	1.01	3.78	3.79	2.06	2.06
		-0.61	-0.58	-4.91	-5.07	-1.32	-1.29	-0.31	-0.29	-0.97	-1.01	-0.64	-0.62
$tE_{ind}^{(22)}$		-0.80	-0.82	-10.08	-10.25	-1.82	-1.80	-0.34	-0.34	-1.58	-1.58	-0.80	-0.80
		-0.71	-0.72	-8.45	-8.40	-1.57	-1.56	-0.30	-0.30	-1.43	-1.43	-0.74	-0.73
		0.09	0.10	1.63	1.85	0.25	0.24	0.04	0.04	0.15	0.15	0.06	0.07
$tE_{exch-ind}^{(22)}$		0.28	0.28	6.43	6.48	0.94	0.91	0.11	0.11	1.15	1.10	0.52	0.48
		0.25	0.25	5.48	5.46	0.83	0.83	0.10	0.10	1.04	1.04	0.48	0.48
		-0.03	-0.03	-0.95	-1.02	-0.11	-0.09	-0.01	-0.01	-0.11	-0.07	-0.04	-0.01
$E_{disp}^{(20)}$		-5.24	-5.68	-27.24	-29.54	-8.47	-9.48	-2.89	-3.24	-6.62	-7.97	-4.21	-5.10
		-5.80	-5.89	-31.34	-31.88	-9.69	-9.97	-3.27	-3.37	-7.90	-8.34	-4.96	-5.32
		-0.56	-0.21	-4.10	-2.34	-1.22	-0.50	-0.38	-0.12	-1.28	-0.37	-0.75	-0.22
$E_{exch-disp}^{(20)}$		0.45	0.53	6.71	7.13	1.47	1.65	0.28	0.34	1.17	1.39	0.74	0.87
		0.54	0.57	7.60	7.75	1.69	1.76	0.34	0.36	1.38	1.47	0.84	0.91
		0.09	0.04	0.89	0.62	0.22	0.12	0.06	0.02	0.22	0.08	0.10	0.04
$\varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$		-1.10	-1.34	-2.90	-3.64	-1.46	-1.88	-0.61	-0.78	-1.30	-1.88	-0.70	-1.12
		-1.20	-1.24	-3.14	-3.31	-1.62	-1.72	-0.68	-0.72	-1.56	-1.72	-0.87	-1.00
		-0.10	0.10	-0.24	0.33	-0.16	0.16	-0.07	0.06	-0.26	0.16	-0.17	0.11
$E_{corr}^{(2)}$		-6.42	-7.03	-27.08	-29.82	-9.35	-10.60	-3.45	-3.92	-7.17	-8.93	-4.45	-5.67
		-6.93	-7.02	-29.84	-30.39	-10.36	-10.66	-3.80	-3.93	-8.47	-8.98	-5.25	-5.67
		-0.51	-0.01	-2.76	-0.57	-1.01	-0.06	-0.35	-0.01	-1.30	-0.05	-0.80	0.00
E_{SAPT}^{corr}		-5.62	-6.18	-8.20	-10.81	-2.86	-4.17	-1.23	-1.75	-2.44	-4.08	-3.12	-4.29
		-6.25	-6.38	-15.00	-15.68	-5.13	-5.45	-1.98	-2.11	-4.48	-4.97	-4.27	-4.70
		-0.63	-0.20	-6.80	-4.87	-2.27	-1.29	-0.75	-0.36	-2.04	-0.88	-1.15	-0.42
E_{int}		21.71	21.55	7.74	3.99	-18.64	-20.08	-14.59	-15.04	-4.02	-5.46	12.40	10.85
		21.20	21.12	-0.37	-1.12	-20.82	-21.29	-15.14	-15.31	-5.81	-6.32	10.88	10.44
		-0.51	-0.43	-8.11	-5.11	-2.18	-1.20	-0.55	-0.27	-1.79	-0.86	-1.52	-0.41

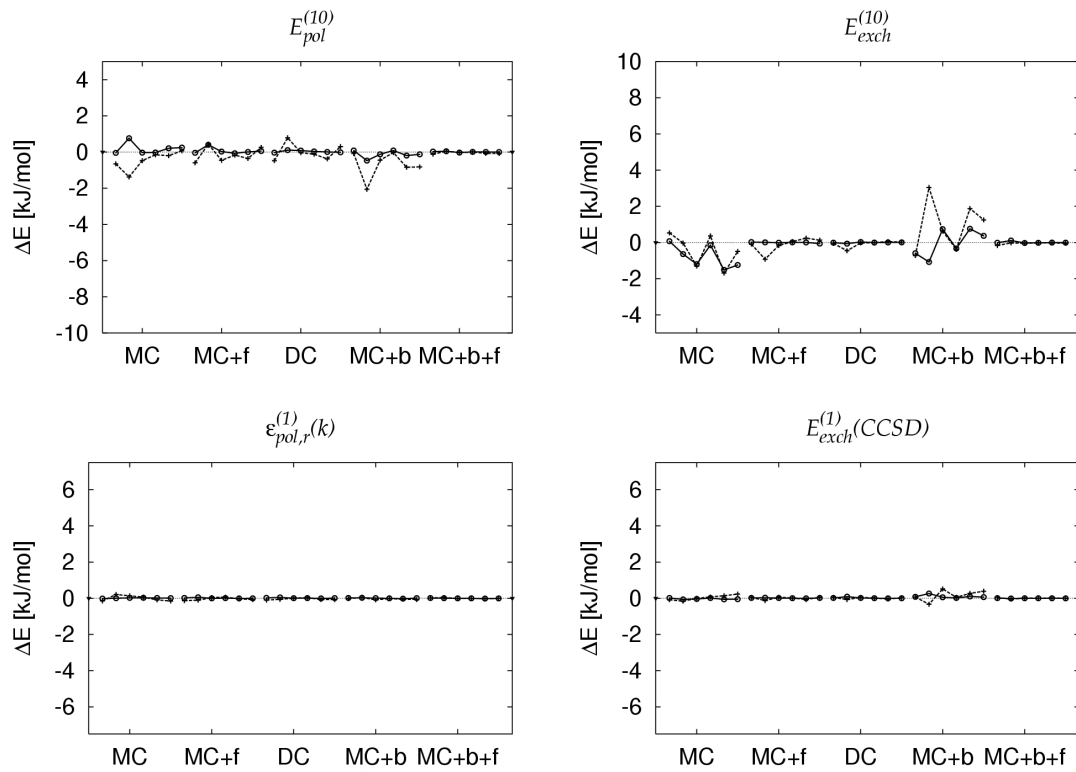


Abbildung 5.2: Differenz einzelner Energiebeiträge in einem jeweiligen Basis-Teilsatz zu der entsprechenden Energie in dem DC+b-Basis-Teilsatz für die elektrostatischen Wechselwirkungsbeiträge. Die mit unterbrochenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVDZ-Basis, die mit durchgezogenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVTZ-Basis. Die Reihenfolge der Geometrien in der Auftragung für einen Basis-Teilsatz ist: H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH, X-X. Die numerischen Daten, auf denen diese Abbildung basiert, findet man in den Tabellen E.1 und E.2.

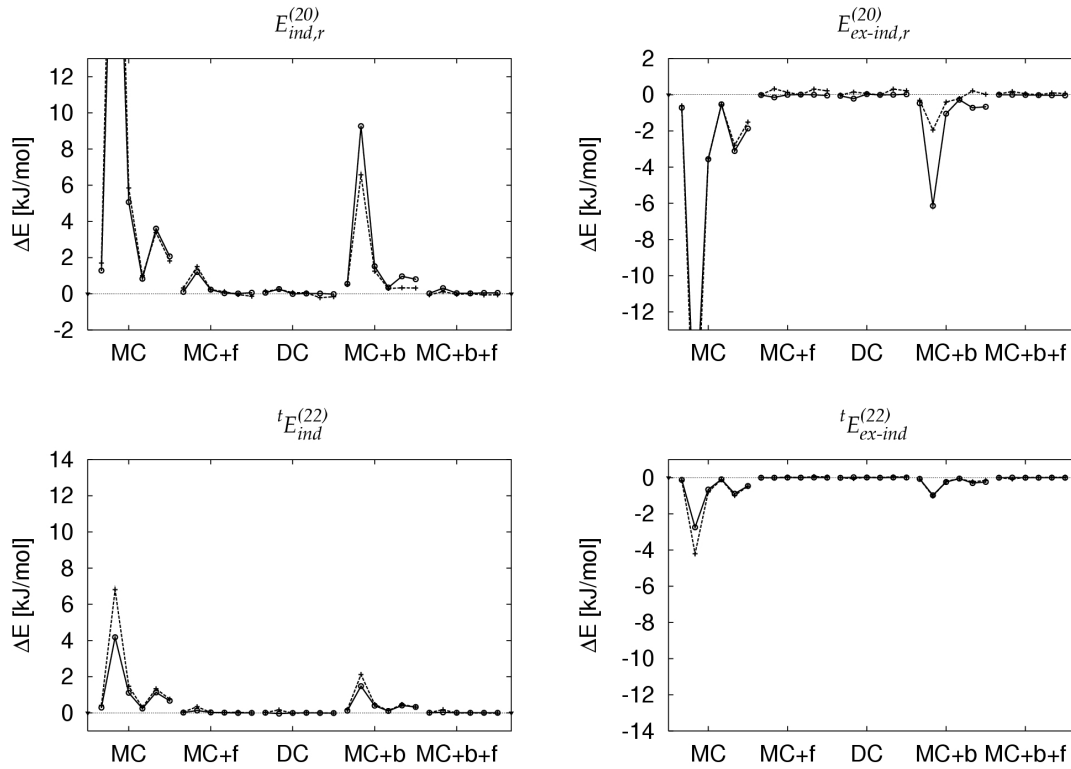


Abbildung 5.3: Differenz einzelner Energiebeiträge in einem jeweiligen Basis-Teilsatz zu der entsprechenden Energie in dem DC+b-Basis-Teilsatz für die Induktions-Wechselwirkungsbeiträge. Die mit unterbrochenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVDZ-Basis, die mit durchgezogenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVTZ-Basis. Die Reihenfolge der Geometrien in der Auftragung für einen Basis-Teilsatz ist: H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH, X-X. Die numerischen Daten, auf denen diese Abbildung basiert, findet man in den Tabellen E.3 und E.4.

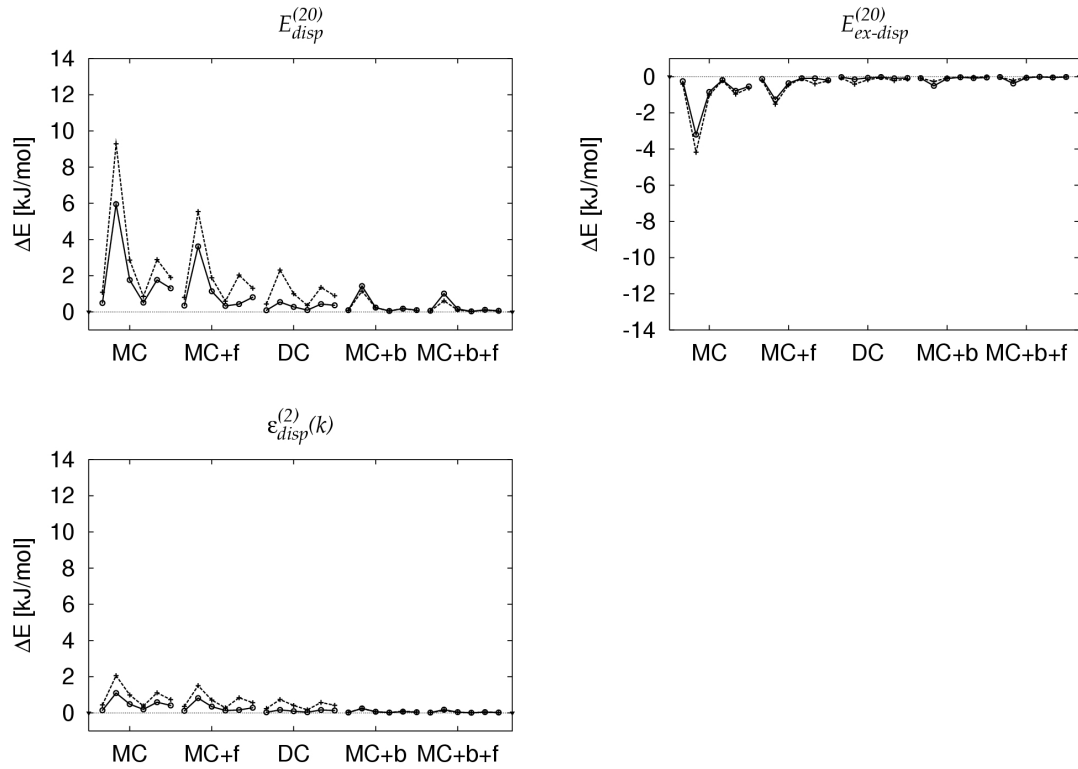


Abbildung 5.4: Differenz einzelner Energiebeiträge in einem jeweiligen Basis-Teilsatz zu der entsprechenden Energie in dem DC+b-Basis-Teilsatz für die Dispersions-Wechselwirkungsbeiträge. Die mit unterbrochenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVDZ-Basissatz, die mit durchgezogenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVTZ-Basissatz. Die Reihenfolge der Geometrien in der Auftragung für einen Basis-Teilsatz ist: H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH, X-X. Die numerischen Daten, auf denen diese Abbildung basiert, findet man in den Tabellen E.5 und E.6.

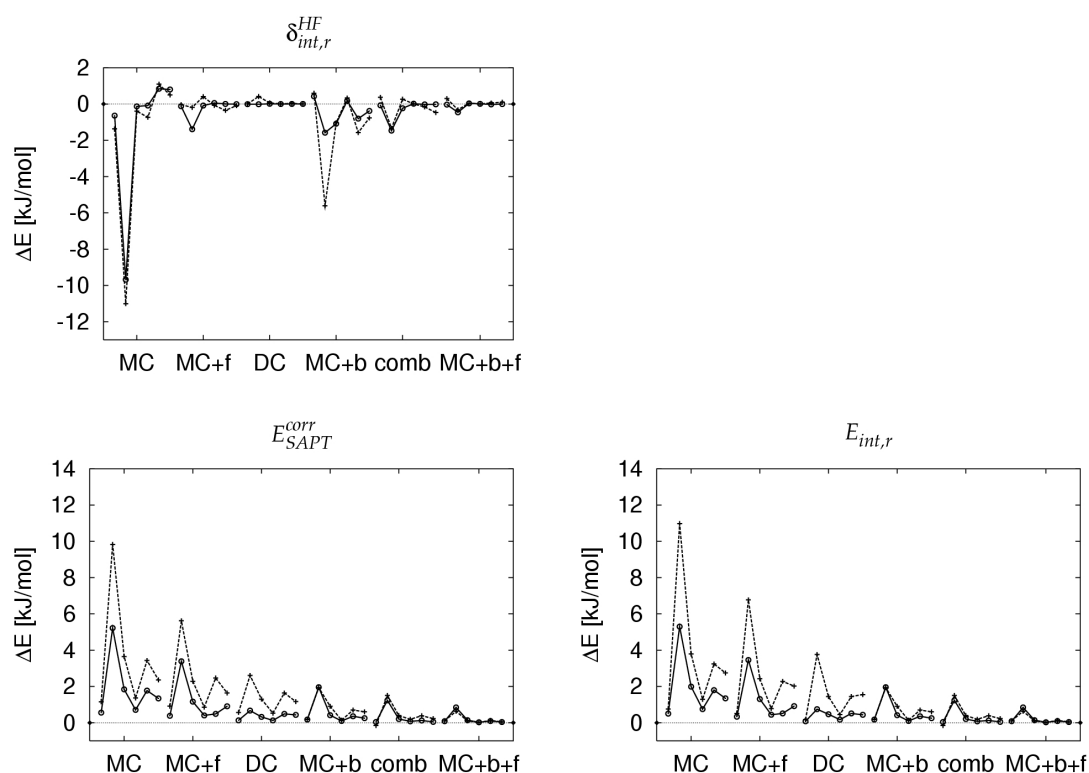


Abbildung 5.5: Differenz einzelner Energiebeiträge in einem jeweiligen Basis-Teilsatz zu der entsprechenden Energie in dem DC+b-Basis-Teilsatz für die Hartree-Fock-Korrektur, den SAPT-Korrelationsbeitrag und die SAPT-Wechselwirkungsenergie. Mit “comb” werden die Resultate mit dem in Kapitel 5.5.4 beschriebenen Basis-Teilsatz-Kombinationsschema bezeichnet. Die mit unterbrochenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVDZ-Basissatz, die mit durchgezogenen Linien verbundenen Punkte sind die Werte für den apVTZ-Basissatz. Die Reihenfolge der Geometrien in der Auftragung für einen Basis-Teilsatz ist: H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH, X-X. Die numerischen Daten, auf denen diese Abbildung basiert, findet man in den Tabellen E.7 und E.8.

Basissatz zeigt bereits der MC+f-Basis-Teilsatz hinreichend gute Resultate für $E_{pol}^{(10)}$ und $E_{exch}^{(10)}$. $\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}$ und $\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$ zeigen für alle Basis-Teilsätze (vor allem in dem apVTZ-Basissatz) nur geringe Abweichungen von den Ergebnissen im DC+b-Basis-Teilsatz. Daher reicht hier der MC-Basis-Teilsatz aus.

5.5.2 Induktionsbeiträge

Die Konvergenz der Induktions-Wechselwirkungsbeiträge mit Basis-Teilsätzen ist aus Abbildung 5.3 und aus den entsprechenden numerischen Daten in den Tabellen E.3 und E.4 in Anhang E ersichtlich.

Bei den Induktionsbeiträgen liefern die DC- und MC+b+f-Basis-Teilsätze für alle Komponenten gute Ergebnisse, während dies beim MC+f-Basis-Teilsatz nur bei den korrelierten Induktionsbeiträgen der Fall ist. Die Abweichungen der MC- und MC+b-Basis-Teilsätze von den DC+b-Energien zeigen eine gewisse Kompensation der Induktions- und der entsprechenden Austausch-Induktionsbeiträge, die jedoch nicht ausreichend ist, um die Summe dieser Beiträge hinreichend genau zu beschreiben. Da der MC+f-Basis-Teilsatz für alle Induktionsbeiträge hinreichend genaue Ergebnisse liefert, ist er für die Berechnung dieser Energiebeiträge auf der intermolekularen Potentialenergiefläche geeignet.

5.5.3 Dispersionsbeiträge

Die Konvergenz der Dispersions-Wechselwirkungsbeiträge mit Basis-Teilsätzen ist aus Abbildung 5.4 und aus den entsprechenden numerischen Daten in den Tabellen E.5 und E.6 in Anhang E ersichtlich.

Selbst der MC+b+f Basis-Teilsatz kann $E_{disp}^{(20)}$ nicht so genau wiedergeben, wie dies bei den anderen Energiebeiträgen der Fall ist. Bei mittleren bis großen Abständen sind jedoch der MC+b+f- und der MC+b-Basis-Teilsatz hinreichend genau. Die H-X1-Geometrie bildet hier eine Ausnahme, weil hier der DC-Basis-Teilsatz die besten Ergebnisse liefert. Einerseits ist hier bei den Basis-Teilsätzen mit Bondfunktionen der Abstand zwischen den Basisfunktionen des Brücken-Wasserstoffatoms und den Bondfunktionen mit 0.3 Å sehr klein, so daß hier vermutlich der Effekt der Bondfunktionen nicht so stark zur Geltung kommt. Andererseits können im MC+b- und MC+b+f-Basis-Teilsatz Doppelanregungen von zwei besetzten Orbitalen, die an den beiden unterschiedlichen Monomeren lokalisiert sind, in virtuelle Orbitale, die am gleichen Monomer A oder B lokalisiert sind, nicht beschrieben werden. Dieser ionische Beitrag zur Dispersionsenergie, der mit dem lokalen MP2-Verfahren von Schütz et al. [61] bestimmt werden kann, fällt exponentiell mit dem intermolekularen Abstand ab [156] und ist damit also bei kurzen intermolekularen Abständen (wie bei der H-X1-Geometrie) entscheidend.

5.5.4 Basis-Teilsatz-Kombinationsschema

Die obigen Ergebnisse hinsichtlich der für die jeweiligen SAPT-Einzelenergiebeiträge benötigten Basis-Teilsätze lassen sich zu dem in Tabelle 5.5 gezeigten Basis-Teilsatz-Kombinationsschema zusammenfassen.

Die Ergebnisse hinsichtlich der notwendigen Basis-Teilsätze sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Williams et al. [107], der die Verwendung des MC+b+f-Basis-Teilsatzes favorisiert. Unser Basis-Teilsatz-Kombinationsschema spart jedoch etwa 25 % der Rechenzeit und 50 % des Festplattenplatzes bei einem geringfügigen Genauigkeitsverlust im Vergleich zu einer MC+b+f Rechnung.

Tabelle 5.5: Benötigte Basis-Teilsätze zur Berechnung der jeweiligen SAPT-Einzelenergiebeiträge. Die hier verwendete Notation für die Basis-Teilsätze wird in Kapitel 5.2 erläutert. Dieses Basis-Teilsatz-Kombinationsschema, hier oft auch mit “comb” abgekürzt, wurde in dieser Arbeit mit dem apVTZ-Basissatz zur Berechnung eines Satzes von Punkten auf der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers verwendet.

Basis- Teilsatz	SAPT-Energiebeiträge
MC	$\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3), \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$
MC+f	$E_{pol}^{(10)}, E_{exch}^{(10)}, E_{ind,resp}^{(20)}, E_{exch-ind,resp}^{(20)}, {}^tE_{ind}^{(22)}, {}^tE_{exch-ind}^{(22)}$
MC+b	$E_{disp}^{(20)}, E_{exch-disp}^{(20)}, \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$

Die Genauigkeit des Basis-Teilsatz-Kombinationsschemas aus Tabelle 5.5 für den apVDZ- und den apVTZ-Basissatz läßt sich anhand von Abbildung 5.5 abschätzen. Bei der Minimumsgeometrie H-X2 ergibt das Kombinationsschema eine intermolekulare Wechselwirkungsenergie von -21.08 kJ/mol. Im vollen DC+b-Basis-Teilsatz erhält man dagegen eine Wechselwirkungsenergie von -21.29 kJ/mol, während die MC+b+f-Rechnung mit 138 Basisfunktionen -21.15 kJ/mol ergab. Im Vergleich dazu erhielten Mas et al. [155] mit einer MC+b+f-Rechnung mit 152 Basisfunktionen eine Wechselwirkungsenergie von -21.13 kJ/mol.

5.6 Einfluß der Positionen der Bondfunktionen auf die SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge

Die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergiebeiträge von der Position der Bondfunktionen wurde in dem apVTZ-DC+b-, dem apVDZ-MC+b+f- und dem apVTZ-MC+b+f-Basissatz untersucht (vgl. Tabelle 5.6). Untersuchte Geometrien waren die Spitze-Spitze-H-X- und X-X-Geometrien nach dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Tetraedermodell für das Wasserdimer mit einem $O-O$ -Abstand von 3.0 Å. Der Abstand der Bondfunktionen vom Sauerstoff (R_{b-O}) wurde von dem Mittelpunkt der $O-O$ -Achse ($R_{b-O} = 1.5$ Å) in Schritten von 0.2 Å bis $R_{b-O} = 0.5$ Å variiert. Im Falle der H-X Geometrie ist hier das Sauerstoffatom auf der Sauerstoff-Seite der Wasserstoffbrückenbindung das Referenz - Sauerstoffatom der b-O-Abstandsmessung.

5.6.1 Einfluß der Position der Bondfunktionen auf die Energiebeiträge der intermolekularen Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie

Bei der H-X-Geometrie wird die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie in dem apVDZ-Basissatz um etwa 0.14 kJ/mol erniedrigt, wenn die Bondfunktionen von der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen zur Position $R_{b-O} = 1.1$ Å verschoben werden, was im DC+b-Basis-Teilsatz hauptsächlich auf $E_{pol}^{(10)}$ zurückgeführt werden kann, dessen Änderungen sich kaum gegen die von $E_{exch}^{(10)}$ wegheben. Eine solche gegenseitige Aufhebung der Effekte bei Verschieben der Bondfunktionen tritt bei $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ auf und offensichtlich auch bei den Induktionsbeiträgen höherer Ordnung, denn δ_{int}^{HF} ändert sich in dem apVDZ-DC+b-Basissatz kaum bei Verschieben der Bondfunktionen. Die erwähnte

starke Änderung von $E_{pol}^{(10)}$ bei Verschiebung der Bondfunktionen ist ein Anzeichen für einen Basissatz-Superpositionsfehler 1. Ordnung. Bemerkenswerterweise ändert sich bei dem apVDZ-MC+b+f-Basissatz bei Verschieben der Bondfunktionen von der $O - O$ -Mitte zu $R_{b-O} = 1.1 \text{ \AA}$ $E_{pol}^{(10)}$ nur um -0.04 kJ/mol im Vergleich zu den -0.12 kJ/mol bei dem apVDZ-DC+b-Basissatz. Offenbar wird eine Umverteilung der Ladung vom Sauerstoff-Ende der Wasserstoffbrücke in Bondfunktions- und Geisterbasisfunktionen durch die Anwesenheit eines vollen Basissatzes des Nachbarmoleküls und durch eine "gleichmäßige Ausfüllung" der Brückenbindungsregion mit Basisfunktionen begünstigt, wie sie gegeben ist, wenn sich die Bondfunktionen in der OH-Mitte befinden. Im apVDZ-MC+b+f-Basissatz variiert $E_{exch}^{(10)}$ mit -0.11 kJ/mol stärker als im apVDZ-DC+b-Basissatz mit -0.05 kJ/mol bei Verschiebung der Bondfunktionen. Auch im apVDZ-MC+b+f-Basissatz variiert die Summe von $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ kaum bei Verschieben der Bondfunktionen. In dem apVDZ-MC+b+f-Basissatz variiert δ_{int}^{HF} mit -0.11 kJ/mol offenbar am stärksten bei Verschiebung der Bondfunktionen, was jedoch vermutlich ein Artefakt ist, da E_{int}^{HF} in dem DC+b-Basissatz berechnet werden muß.

Bei der X-X-Geometrie variiert E_{int}^{HF} in dem apVDZ-Basissatz um weniger als 0.015 kJ/mol , wenn die Bondfunktionen von der Mitte der OO-Achse zu einer Position bei etwa $1/3$ der OO-Achse verschoben werden und schließlich um weniger als 0.04 kJ/mol , wenn eine Position bei weniger als $1/4$ der OO-Achse erreicht wird. $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ ändern sich in dem apVDZ-MC+b+f- und dem DC+b-Basissatz stark mit der Position der Bondfunktionen, wobei $E_{ind,resp}^{(20)}$ durch eine asymmetrische Position der Bondfunktionen erniedrigt wird. Allerdings heben sich hier wieder die Effekte auf $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ gegenseitig auf. Bei der X-X-Geometrie ändern sich bei Verschiebung der Bondfunktionen in dem apVDZ-MC+b+f- und dem apVDZ-DC+b-Basissatz $E_{pol}^{(10)}$ und $E_{exch}^{(10)}$ stark, was sich allerdings erst bei großen Verschiebungen bemerkbar macht.

In dem apVTZ-Basissatz ändert sich die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie nur um etwa 0.01 kJ/mol bei Verschiebung der Bondfunktionen, während sich deren Einzelkomponenten um weniger als 0.05 kJ/mol ändern. Die leichten Änderungen in der Induktionsenergie bei Verschiebung der Bondfunktionen heben sich auch hier mit den Änderungen des Austausch-Induktionsbeitrages weitgehend auf.

5.6.2 Einfluß der Position der Bondfunktionen auf die korrelierten Energiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie

Bei der H-X-Geometrie ändert sich E_{SAPT}^{corr} bei Verschiebung der Bondfunktionen in dem apVDZ-MC+b+f-Basissatz um bis zu 0.07 kJ/mol und in dem apVDZ-DC+b-Basissatz um bis zu 0.10 kJ/mol , wobei das Minimum bei $R_{b-O} = 1.1 \text{ \AA}$ liegt. Addiert man hierzu die Stabilisierung auf Hartree-Fock-Niveau, erhält man einen Gesamteffekt von 0.21 bzw. 0.24 kJ/mol , d. h. etwa 1% der Gesamtdissoziationsenergie. Der Hauptanteil der Abhängigkeit von E_{SAPT}^{corr} von der Position der Bondfunktionen liegt bei $\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}$ (3) mit Stabilisierungen von 0.04 bzw. 0.06 kJ/mol für den DC+b- und MC+b+f-Basis-Teilsatz, während die Stabilisierung bei Verschiebung der Bondfunktionen zu $R_{b-O} = 1.1 \text{ \AA}$ bei der Summe der Dispersionsenergiebeiträge etwa 0.02 kJ/mol beträgt. Im Gegensatz dazu wird die Summe der Dispersionsenergiebeiträge bei Verschiebung der Bondfunktionen von $R_{b-O} = 1.5 \text{ \AA}$ zu $R_{b-O} = 0.7 \text{ \AA}$ um 0.08 kJ/mol für den apVDZ-DC+b- bzw. um 0.17 kJ/mol für den apVDZ-MC+b+f-Basissatz erhöht. Die

Änderungen bei den verbleibenden Beiträgen $\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$, ${}^tE_{ind}^{(22)}$ und ${}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ sind kleiner als 0.01 kJ/mol und werden erst bei starken Verschiebungen von der OO-Mitte zu $R_{b-O} \leq 0.7$ Å bemerkbar.

Bei der X-X-Geometrie ist E_{SAPT}^{corr} in dem apVDZ-DC+b-Basissatz nahezu unabhängig von der Position der Bondfunktionen bis zu einer Verschiebung um 0.4 Å von der OO-Mitte. Die einzelnen Komponenten zu E_{SAPT}^{corr} ändern sich hierbei um weniger als 0.03 kJ/mol. Die Änderung von E_{SAPT}^{corr} nimmt stark zu, wenn die Bondfunktionen um mindestens 0.7 Å verschoben werden und beträgt dann 0.2 kJ/mol.

Bei dem apVTZ-MC+b+f-Basissatz ändern sich die meisten Beiträge in E_{SAPT}^{corr} weniger als 0.02 kJ/mol über den gesamten Positionsbereich der Bondfunktionen bei den H-X- und X-X-Geometrien. Eine Ausnahme bilden hier die Dispersions-Energiebeiträge, die bei starken Verschiebungen der Bondfunktionen um etwa 0.1 kJ/mol destabilisiert werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich bei den SAPT-Einzelenergiebeiträgen im apVDZ-Basissatz eine Verschiebung der Bondfunktionen bei den Energiebeiträgen auf Hartree-Fock-Niveau hauptsächlich auf die elektrostatischen Beiträge auswirkt, während bei den Energiebeiträgen auf korreliertem Niveau die Dispersionsenergiebeiträge und zum Teil in geringerem Ausmaß auch die elektrostatischen Wechselwirkungsenergiebeiträge beeinflusst werden. In dem apVTZ-MC+b+f-Basissatz sind Effekte auf die SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie mit maximal 0.12 kJ/mol gering und werden hauptsächlich durch die Dispersionsenergiebeiträge verursacht. Der geringe Einfluß der Verschiebung der Bondfunktionen in dem apVTZ-MC+b+f-Basissatz auf $E_{pol}^{(10)}$ deutet darauf hin, daß sich vermutlich bei der Verschiebung der Bondfunktionen die Elektronenverteilung der Monomere nicht artifiziell ändert.

5.7 Vergleich der Korrelationsverfahren

Einen Vergleich der mit den unterschiedlichen quantenchemischen Verfahren berechneten Elektronenkorrelationsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie des Wasserdimers findet man in Tabelle 5.7.

5.7.1 Core-Korrelationsbeiträge

In [80, 81] wurde der "wahre" Core-Korrelationsbeitrag zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie des Wasserdimers in der Geometrie des absoluten Minimums der intermolekularen Potentialenergiefläche auf einen Wert von etwa 0.18 kJ/mol geschätzt. In Tabelle 5.7 findet man bei der H-X2-, der Halkier- und der Schütz-Geometrie Core-Korrelationsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie von etwa 0.1 kJ/mol, was etwa der Hälfte des erwähnten geschätzten Energiebeitrages entspricht. Der Grund für die Diskrepanz sind die in den hier verwendeten Basissätzen fehlenden Core-Korrelationsfunktionen.

5.7.2 Übereinstimmung der Wechselwirkungsenergien, die mit den unterschiedlichen Korrelationsverfahren berechnet wurden

Anhand Tabelle 5.7 sieht man, daß die intermolekularen Wechselwirkungsenergien auf MP4-Niveau gut mit CCSD(T) übereinstimmen, die Wechselwirkungsenergien auf MP2- und SAPT-Niveau dagegen i.a. nicht so gut. MP2 stimmt jedoch insbesondere bei dem Minimum der intermolekularen Potentialenergiefläche gut mit CCSD(T) überein. Bei den SAPT-Wechsel-

Tabelle 5.6: Energiebeiträge (in kJ/mol) bei unterschiedlichen Abständen R_{b-O} der Bondfunktionen vom nächsten Sauerstoffatom. Δ bezeichnet die Differenz des betreffenden Energiebeitrages zum entsprechenden Energiebeitrag bei $R_{b-O} = 1.5\text{\AA}$

Energiebeitrag	Basissatz	R_{b-O} (Geometrie H-X)					R_{b-O} (Geometrie X-X)				
		1.5 Å	1.1 Å	Δ	0.7 Å	Δ	1.5 Å	1.1 Å	Δ	0.7 Å	Δ
$E_{pol}^{(10)}$	apVDZ/DC+b	-30.41	-30.53	-0.12	-30.41	0.00	7.96	7.95	-0.01	7.97	0.01
	apVDZ/MC+b+f	-30.44	-30.48	-0.04	-30.40	0.04	7.89	7.92	0.03	7.97	0.08
	apVTZ/MC+b+f	-30.31	-30.31	0.00	-30.30	0.01	7.97	7.97	0.00	7.96	-0.01
$E_{exch}^{(10)}$		21.88	21.90	0.02	21.83	-0.05	7.31	7.33	0.02	7.32	0.01
		21.87	21.86	-0.01	21.76	-0.11	7.26	7.26	0.00	7.34	0.08
		21.78	21.73	-0.05	21.75	-0.03	7.30	7.30	0.00	7.34	0.04
$E_{ind,resp}^{(20)}$		-9.14	-9.29	-0.15	-9.07	0.07	-2.45	-2.54	-0.09	-2.48	-0.03
		-9.16	-9.14	0.02	-8.95	0.21	-2.50	-2.53	-0.03	-2.50	0.00
		-9.46	-9.42	0.04	-9.43	0.03	-2.73	-2.71	0.02	-2.76	-0.03
$E_{exch-ind,resp}^{(20)}$		4.52	4.65	0.13	4.43	-0.09	1.41	1.50	0.09	1.44	0.03
		4.56	4.55	-0.01	4.36	-0.20	1.46	1.50	0.04	1.46	0.00
		4.87	4.83	-0.04	4.85	-0.02	1.69	1.68	-0.01	1.72	0.03
δ_{int}^{HF}		-2.91	-2.92	-0.01	-2.94	-0.03	-0.36	-0.36	0.00	-0.36	0.00
		-2.89	-3.00	-0.11	-2.93	-0.04	-0.26	-0.27	-0.01	-0.37	-0.11
		-2.87	-2.84	0.03	-2.87	0.00	-0.36	-0.37	-0.01	-0.40	-0.04
E_{int}^{HF}		-16.06	-16.20	-0.14	-16.16	-0.10	13.86	13.87	0.01	13.90	0.04
		-16.06	-16.20	-0.14	-16.16	-0.10	13.86	13.87	0.01	13.90	0.04
		-16.00	-16.00	0.00	-16.00	0.00	13.87	13.87	0.00	13.86	-0.01
$\epsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$		0.96	0.92	-0.04	0.92	-0.04	-1.17	-1.19	-0.02	-1.16	0.01
		0.95	0.89	-0.06	0.92	-0.03	-1.18	-1.18	0.00	-1.16	0.02
		1.01	0.99	-0.02	1.01	0.00	-1.00	-0.99	0.01	-0.98	0.02
$\epsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$		5.00	4.99	-0.01	4.96	-0.04	2.34	2.32	-0.02	2.32	-0.02
		5.01	5.00	-0.01	4.96	-0.05	2.34	2.34	0.00	2.33	-0.01
		3.85	3.84	-0.01	3.84	-0.01	1.80	1.80	0.00	1.80	0.00
$tE_{ind}^{(22)}$		-1.60	-1.60	0.00	-1.58	0.02	-0.67	-0.69	-0.02	-0.67	0.00
		-1.61	-1.62	-0.01	-1.58	0.03	-0.68	-0.69	-0.01	-0.68	0.00
		-1.40	-1.40	0.00	-1.40	0.00	-0.62	-0.61	0.01	-0.61	0.01
$tE_{exch-ind}^{(22)}$		0.79	0.80	0.01	0.77	-0.02	0.39	0.41	0.02	0.39	0.00
		0.80	0.81	0.01	0.77	-0.03	0.40	0.41	0.01	0.40	0.00
		0.72	0.72	0.00	0.72	0.00	0.38	0.38	0.00	0.38	0.00
$E_{disp}^{(20)}$		-8.69	-8.73	-0.04	-8.65	0.04	-4.61	-4.59	0.02	-4.50	0.11
		-8.60	-8.62	-0.02	-8.47	0.13	-4.57	-4.54	0.03	-4.41	0.16
		-8.99	-8.98	0.01	-8.91	0.08	-4.75	-4.73	0.02	-4.66	0.09
$E_{exch-disp}^{(20)}$		1.47	1.48	0.01	1.45	-0.02	0.75	0.74	-0.01	0.73	-0.02
		1.43	1.43	0.00	1.38	-0.05	0.74	0.73	-0.01	0.70	-0.04
		1.51	1.50	-0.01	1.48	-0.03	0.76	0.76	0.00	0.75	-0.01
$\epsilon_{disp}^{(2)}(2)$		-1.79	-1.78	0.01	-1.73	0.06	-1.03	-1.02	0.01	-0.97	0.06
		-1.76	-1.75	0.01	-1.67	0.09	-1.01	-0.99	0.02	-0.93	0.08
		-1.60	-1.60	0.00	-1.57	0.03	-0.91	-0.90	0.01	-0.87	0.04
$E_{corr}^{(2)}$		-9.82	-9.84	-0.02	-9.75	0.07	-5.18	-5.14	0.04	-5.02	0.16
		-9.73	-9.76	-0.03	-9.57	0.16	-5.13	-5.09	0.04	-4.92	0.21
		-9.77	-9.76	0.01	-9.68	0.09	-5.13	-5.11	0.02	-5.02	0.11
E_{SAPT}^{corr}		-3.86	-3.93	-0.07	-3.87	-0.01	-4.01	-4.01	0.00	-3.86	0.15
		-3.77	-3.87	-0.10	-3.69	0.08	-3.97	-3.93	0.04	-3.75	0.22
		-4.91	-4.93	-0.02	-4.83	0.08	-4.33	-4.30	0.03	-4.20	0.13
E_{int}		-19.92	-20.13	-0.21	-20.03	-0.11	9.85	9.87	0.02	10.04	0.19
		-19.84	-20.07	-0.23	-19.86	-0.02	9.89	9.94	0.05	10.15	0.26
		-20.90	-20.93	-0.03	-20.83	0.07	9.54	9.57	0.03	9.66	0.12

wirkungsenergien fällt auf, daß SAPT in den meisten Fällen die negativsten Wechselwirkungsenergien liefert.

5.7.3 Vergleich von SAPT und CCSD(T)

Allgemein läßt sich sagen, daß die CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien mit großer Wahrscheinlichkeit genauer als die SAPT-Wechselwirkungsenergien sind. Zwar werden bei CCSD(T) die verknüpften Dreifachanregungsenergien nicht iterativ berechnet, sondern nur störungstheoretisch abgeschätzt, doch allgemeine Erfahrungen deuten darauf hin, daß eine iterative Berechnung dieser Beiträge die Wechselwirkungsenergien nicht verbessert. SAPT dagegen zeigt einige Defizite: So werden z.B. in SAPT Wechselwirkungsenergien mit Ordnungen höher als 2 in der intermolekularen Störung nur auf HF-Niveau berücksichtigt. Ferner werden intramolekulare Korrelationskorrekturen teilweise nur in niedriger störungstheoretischer Ordnung berücksichtigt. So wurde die intramolekulare Korrelationskorrektur zur Austausch-Dispersionsenergie komplett vernachlässigt. Dieser Beitrag ist positiv, würde also die Übereinstimmung von SAPT und CCSD(T) verbessern. Andererseits ist dieser Beitrag eher klein, wenn man ihn entsprechend $\varepsilon_{exch-disp}^{(2)}(2) = E_{exch-disp}^{(20)} \cdot \frac{\varepsilon_{disp}^{(2)}(2)}{E_{disp}^{(20)}}$ abschätzt, nämlich 0.12, 0.80, 0.30, 0.08, 0.30 und 0.17 kJ/mol für die Geometrien H-H, H-X1, H-X2, H-X3, X-HH und X-X, und reicht damit nicht aus, um die SAPT- und CCSD(T)-Werte in Deckung zu bringen.

Tabelle 5.7: Hartree-Fock- und Elektronenkorrelations-Energiebeiträge (in kJ/mol) zur Wechselwirkungsenergie für den apVTZ Basissatz. Die Ergebnisse der Allelektronen-Rechnungen wurden mit AE bezeichnet, diejenigen der frozen-core-Rechnungen mit FC. Die Abkürzung "comb" deutet an, daß für die betreffende SAPT-Rechnung das in Kapitel 5.5 und in Tabelle 5.5 beschriebene Basis-Teilsatz-Kombinationsschema verwendet wurde.

Geometrie	E_{int}^{HF}	E_{MP2}^{corr}	E_{MP4}^{corr}	$E_{CCSD(T)}^{corr}$	$E_{SAPT}^{corr}(\text{DC+b})$	$E_{SAPT}^{corr}(\text{comb})$
H-H	AE	27.50	-5.85	-6.97	-6.38	-6.34
	FC		-5.83	-7.09		
H-X1		14.55	-12.05	-11.32	-15.68	-14.44
			-11.76	-11.18		
H-X2		-15.83	-4.65	-4.78	-5.45	-5.25
			-4.55	-4.61		
H-X3		-13.20	-1.61	-1.73	-2.11	-2.03
			-1.57	-1.60		
X-HH		-1.36	-3.41	-4.32	-4.97	-4.84
			-3.34	-4.02		
X-X		15.14	-3.65	-4.43	-4.70	-4.66
			-3.64	-4.52		
Halkier (Ref. [79])		-14.74	-5.10	-5.30		-5.75
			-5.00	-5.12		
Schütz (Ref. [80])		-15.24	-4.71	-4.91		
			-4.62	-4.73		-5.37

5.8 Bemerkung zur Verwendung der CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien als Referenz

Das CCSD(T)-Verfahren ist für quantenchemische Rechnungen mit einer Referenzdeterminante zu Recht sehr beliebt, denn es liefert bei einem vertretbaren Rechenaufwand einen hohen Anteil der tatsächlichen Korrelationsenergie. Da jedoch der Anteil der Korrelationsenergie bei intermolekularen Wechselwirkungen in der Regel sehr hoch ist, können sich eventuell auch die kleinen Abweichungen von der tatsächlichen Korrelationsenergie bei den Monomeren und dem Dimer beim CCSD(T)-Verfahren deutlich bei der intermolekularen Wechselwirkungsenergie bemerkbar machen. Es ist jedoch bekannt, daß CCSD(T) im Normalfall sehr gute Ergebnisse für intermolekulare Wechselwirkungen liefert. Dieser Effekt beruht teils auf einer Fehlerkompensation, denn man weiß, daß das CCSDT-Verfahren, das eigentlich eine vollständigere Beschreibung der Korrelationsenergie liefert als das CCSD(T)-Verfahren, in der Regel etwas schlechtere intermolekulare Wechselwirkungsenergien liefert als CCSD(T) [157].

Das SAPT-Verfahren liefert bei Verwendung von kleinen Basissätzen, wie dem aug-cc-pVTZ-Basissatz, Ergebnisse, die in der Regel recht nahe am CCSD(T)-Basissatz-Limit liegen, wie hier bereits erwähnt wurde. Bei größeren Basissätzen liefert SAPT-Wechselwirkungsenergien, die deutlich zu niedrig sind. So liefert SAPT in dem IO249-Basissatz für das Wasserdimer in der optimierten Minimumsgeometrie nach Klopper et al. [83] eine intermolekulare Wechselwirkungsenergie von -21.623 kJ/mol (vgl. Tabelle 6.1), was weit unter der CCSD(T)-Wechselwirkungsenergie von -20.885 kJ/mol und sogar deutlich unter der von Klopper et al. abgeschätzten tatsächlichen Wechselwirkungsenergie von -21.0 ± 0.2 kJ/mol [83] liegt.

Somit ist mit großer Wahrscheinlichkeit das CCSD(T)-Verfahren das genaueste der in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien. An dieser Stelle soll deutlich erwähnt werden, daß vor allem aus diesem Grund in dieser Arbeit die CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien als Referenz verwendet werden, wobei jedoch keinesfalls sicher ist, daß nicht das CCSD(T)-Verfahren für bestimmte Geometrien qualitativ schlechtere Wechselwirkungsenergien liefern könnte. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist jedoch gering, zumal sich CCSD(T) auch für die Wechselwirkungsenergien von völlig anderen Dimeren, wie z.B. den Edelgasdimeren bewährt hat.

Kapitel 6

Ergebnisse der supermolekularen Rechnungen mit dem IO241-Basissatz

Mit dem wechselwirkungsoptimierten IO249-Basissatz von Duijneveldt-van de Rijdt et al. [82] lassen sich Wechselwirkungsenergien des Wasserdimers bestimmen, die nicht weit vom Basissatzlimit entfernt sind. Da dieser Basissatz jedoch an dem Wasserstoffbrücken-Wasserstoffatom einen Basissatz enthält, der größer ist als der der anderen Wasserstoffatome und einen Bondfunktionensatz, der sich in der Mitte zwischen dem Wasserstoffbrücken-Wasserstoff- und -Sauerstoffatom befindet, ist er nur für Wasserdimer-Geometrien geeignet, die der Minimumsgeometrie ähneln. Um diesen Basissatz auch für andere Geometrien nutzen zu können, läßt sich ein entsprechender symmetrisierter Basissatz konstruieren, indem man den kleineren Wasserstoff-Basissatz für alle Wasserstoffatome verwendet und die Bondfunktionen in die Mitte zwischen die beiden Sauerstoffatome schiebt. Der so erhaltene Basissatz wird hier als IO241 bezeichnet, weil er 241 Basisfunktionen besitzt. Der IO241-Basissatz liefert ebenfalls sehr gute Ergebnisse intermolekulare Wechselwirkungsenergie (vgl. Tabelle 6.1). Somit soll der IO241-Basissatz in diesem Kapitel verwendet werden, um abzuschätzen, wie weit die Ergebnisse in dem apVTZ-Basissatz konvergiert sind.

Zunächst soll untersucht werden, inwieweit die supermolekularen Wechselwirkungsenergien von unterschiedlichen Basissätzen bei der Minimumsgeometrie von Klopper et al. [83] konvergiert sind. Anschließend soll erkundet werden, wie die unterschiedlichen SAPT-Energiebeiträge mit dem Basissatz konvergieren. Bei diesen Untersuchungen sollen auch Versionen des apVTZ- und IO241-Basissatzes verwendet werden, bei denen sich die Bondfunktionen in der Mitte zwischen dem Wasserstoffbrücken-Wasserstoff- und -Sauerstoffatom befinden. Um diese Basissätze von den entsprechenden Basissätzen zu unterscheiden, bei denen sich die Bondfunktionen in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen befinden, wurden die Basissatzbezeichnungen bzw. Wechselwirkungsenergien für die Letzteren in den folgenden beiden Kapiteln mit einem hochgestellten * gekennzeichnet. In darauffolgenden Kapiteln, bei denen eine solche Verwechslungsgefahr nicht besteht, sind mit “apVTZ” und “IO241” die Basissätze gemeint, bei denen sich die Bondfunktionen in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen befinden. In dem letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Resultate unterschiedlicher Basissätze und Korrelationsverfahren an allen der in dieser Arbeit verwendeten Punkte verglichen.

6.1 Gesamtwechselwirkungsenergien bei der intermolekularen Potentialminimumsgeometrie nach Klopper et al.

Vergleicht man die intermolekularen Wechselwirkungsenergien des Wasserdimers in dem IO249-Basissatz und der Minimumsgeometrie nach Klopper et al. [83] für die unterschiedlichen Korrelationsverfahren (Tabelle 6.1 und Abb. 6.1), sieht man, daß CCSD und MP4(SDQ) mit Differenzen von 0.998 kJ/mol und 1.011 kJ/mol zur CCSD(T) - Wechselwirkungsenergie deutlich zu hoch liegen, während MP2 und MP4 mit Differenzen zur CCSD(T) - Wechselwirkungsenergie von 0.097 kJ/mol und 0.049 kJ/mol gute Ergebnisse liefern. Die SAPT - Wechselwirkungsenergie ist im Vergleich zu CCSD(T) mit einer Differenz von -0.738 kJ/mol zu niedrig.

Die mit dem MP4-Verfahren berechneten Wechselwirkungsenergien haben in der Regel eine Qualität, die nur geringfügig schlechter ist als die der entsprechenden CCSD(T) - Werte. Allerdings ist aber auch der Rechenaufwand einer MP4 - Rechnung nur geringfügig kleiner als der einer entsprechenden CCSD(T) - Rechnung, so daß man es in der Regel vorzieht, eine CCSD(T) - Rechnung zu machen. Das MP2-Verfahren scheint nach diesem Ergebnis das Verfahren der Wahl zu sein, denn es liefert in diesem Fall sogar bessere Wechselwirkungsenergien als SAPT mit einem geringerem Rechenaufwand. Allerdings zeigen die MP2 - Wechselwirkungsenergien bei anderen Geometrien eine schlechtere Übereinstimmung mit den CCSD(T) - Wechselwirkungsenergien als die SAPT - Wechselwirkungsenergien (siehe unten). Dies zeigt, daß es zur Beurteilung eines Verfahrens zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien nicht ausreicht, die Ergebnisse dieses Verfahrens bei einer einzigen Geometrie bzw. der Minimumsgeometrie zu betrachten (wie es leider häufig geschieht), es sei denn, man möchte ausschließlich Rechnungen in der Nähe dieser Geometrie machen.

Untersucht man die Effekte, die die Core-Korrelation, Bondfunktions-Verschiebung und Änderungen des Basissatzes auf Wechselwirkungsenergien der unterschiedlichen Korrelationsverfahren haben (vgl. Abb. 6.2), sieht man, daß die Effekte der Core-Korrelation mit -0.068 bis -0.084 kJ/mol und die Effekte der Verschiebung von Bondfunktionen mit -0.045 bis -0.048 kJ/mol in dem apVTZ-Basissatz bzw. mit -0.003 bis -0.021 kJ/mol in dem IO241-Basissatz vernachlässigbar gering sind. Die Änderungen in der Wechselwirkungsenergie bei einem Wechsel von dem apVTZ- zu dem IO241-Basissatz sind mit -0.339 bis -0.436 kJ/mol signifikant. Demgegenüber ist der Effekt der Vergrößerung des Basissatzes des Brücken-Wasserstoffatoms beim Wechsel von dem IO241- zu dem IO249-Basissatz bei Anwesenheit von Bondfunktionen mit -0.124 bis -0.139 kJ/mol geringer, aber immer noch deutlich. Sind keine Bondfunktionen vorhanden, ist dieser Effekt noch deutlich größer, z.B. -0.170 kJ/mol bei der SAPT MC - Rechnung oder -0.278 kJ/mol bei der SAPT-DC-Rechnung.

6.2 Untersuchung der Konvergenz einzelner SAPT-Wechselwirkungsenergiebeiträge der intermolekularen Potentialminimumsgeometrie mit Hilfe von Rechnungen mit dem IO249-Basissatz

Im Folgenden seien die Änderungen in den einzelnen SAPT-Energiebeiträgen bei einem Wechsel von dem apVTZ*-DC+b-Basissatz bzw. dem apVTZ-DC+b-Basissatz zum IO249-DC+b-

Tabelle 6.1: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien für unterschiedliche Basissätze und ab-initio-Methoden bei Potentialminimumsgeometrie nach Klopper et al.

	apVTZ	IO241	IO249
HF	-15.226 -15.221*	-15.193 -15.221*	-15.260
MP2-fc			-20.704
MP2-ae	-20.240 -20.195*	-20.652 -20.631*	-20.788
Δ	-0.045	-0.021	
CCSD-fc			-19.818
CCSD-ae	-19.424 -19.376*	-19.763 -19.755*	-19.887
Δ	-0.048	-0.008	
MP4-SDQ-fc			-19.806
MP4-SDQ-ae			-19.874
MP4-fc			-20.763
MP4-ae			-20.836
CCSD(T)-fc			-20.814
CCSD(T)-ae	-20.403 -20.356*	-20.746 -20.743*	-20.885
Δ	-0.047	-0.003	
SAPT-MC-ae	-18.950	-19.381	-19.551
SAPT-DC-ae		-20.960	-21.238
SAPT-DC+b-ae		-21.488	-21.623
Δ	-21.047*	-21.478*	
		-0.010	

* : Bondfunktionen in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen

Δ : Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen einer Rechnung mit den Bondfunktionen in der Mitte zwischen dem Brücken - Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom des anderen Monomers und einer Rechnung mit den Bondfunktionen in der Mitte zwischen den Sauerstoffatomen

apVTZ : aug-cc-pVTZ-Basissatz mit 3s2p1d1f-Bondfunktionssatz

IO241 : IO249-Basissatz, bei dem der spezielle Basissatz am Brücken - Wasserstoffatom durch den normalen Wasserstoff-Basissatz ersetzt wurde

fc : frozen core Rechnung

ae : Rechnung, bei der alle Elektronen korreliert sind (was bei SAPT immer der Fall ist)

MC : Monomerezentrierter Basissatz

DC : Dimerzentrierter Basissatz ohne Bondfunktionen

DC+b : Dimerzentrierter Basissatz mit Bondfunktionen

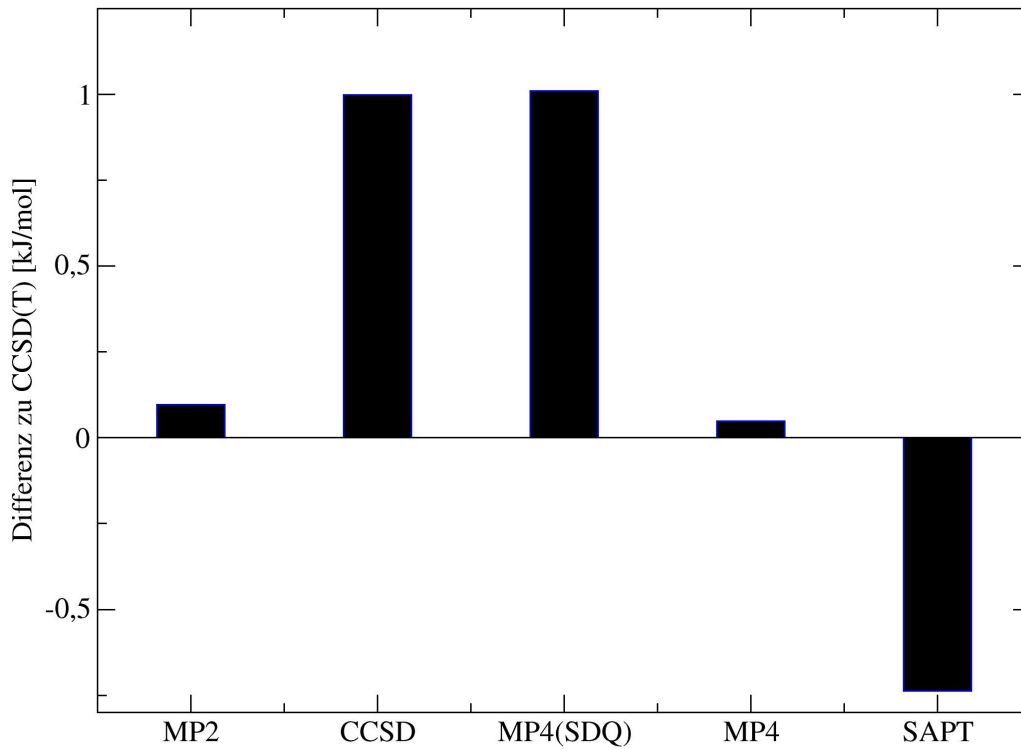


Abbildung 6.1: Vergleich der Korrelationsverfahren in dem IO249-Basissatz bei der Potentialminimumsgeometrie nach Klopper et al.

Basissatz (zur Notation vgl. die Überschrift von Tabelle 6.2) bei der Minimumsgeometrie nach Klopper et al. [83] untersucht, um Informationen über deren Konvergenzverhalten zu erlangen (siehe Abb. 6.3). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sowie weiterer Rechnungen, die zusätzlich die IO241- und die IO241*- Basissätze sowie die Basis-Teilsätze MC und DC berücksichtigen, findet man in Tabelle 6.2. In der Diskussion von Abb. 6.3 werden nur die numerischen Daten des Vergleiches der Basissätze apVTZ*-DC+b und IO249-DC+b angegeben, da der Vergleich der Basissätze apVTZ-DC+b und IO249-DC+b sehr ähnliche Daten liefert.

Bei einem Blick auf Abb. 6.3 sieht man, daß wie erwartet die Energie-Einzelbeiträge, die in der supermolekularen Hartree-Fock-Energie enthalten sind, viel besser konvergiert sind (maximale Abweichung zwischen den erwähnten Basissätzen von 0.064 kJ/mol) als die korrelierten Einzelbeiträge (maximale Abweichung 0.333 kJ/mol). Bei den Hartree-Fock-Einzelbeiträgen haben die Induktionsbeiträge die größten Basissatzeffekte mit 0.064 kJ/mol für $E_{ind,resp}^{(20)}$ und -0.059 kJ/mol für $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ (negatives Vorzeichen bedeutet, daß die Energie in dem größeren Basissatz negativer ist). Allerdings gleichen sich die Basissatzeffekte auf $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ mit insgesamt 0.005 kJ/mol weitgehend aus. Kleiner sind die Basissatzeffekte auf die Hartree-Fock-Einzelbeiträge $E_{exch}^{(10)}$ mit 0.029 kJ/mol, $E_{pol}^{(10)}$ mit -0.025 kJ/mol und δ_{int}^{HF} mit 0.010 kJ/mol. Somit stammt der Hauptteil des Basissatzeffektes auf E_{int}^{HF} von -0.039 kJ/mol von $E_{pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)}$, die beide negativ sind und sich damit nicht ausgleichen.

Bei den korrelierten Energiebeiträgen sieht man, daß die Basissatzabhängigkeit von ${}^tE_{ind}^{(22)}$ mit 0.058 kJ/mol etwa genau so groß ist, wie die von $\varepsilon_{disp}^{(2)}$ mit 0.057 kJ/mol. Die gegenseitige Aufhebung der Basissatzeffekte von ${}^tE_{ind}^{(22)}$ und ${}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ ist nicht so ausgeprägt wie bei

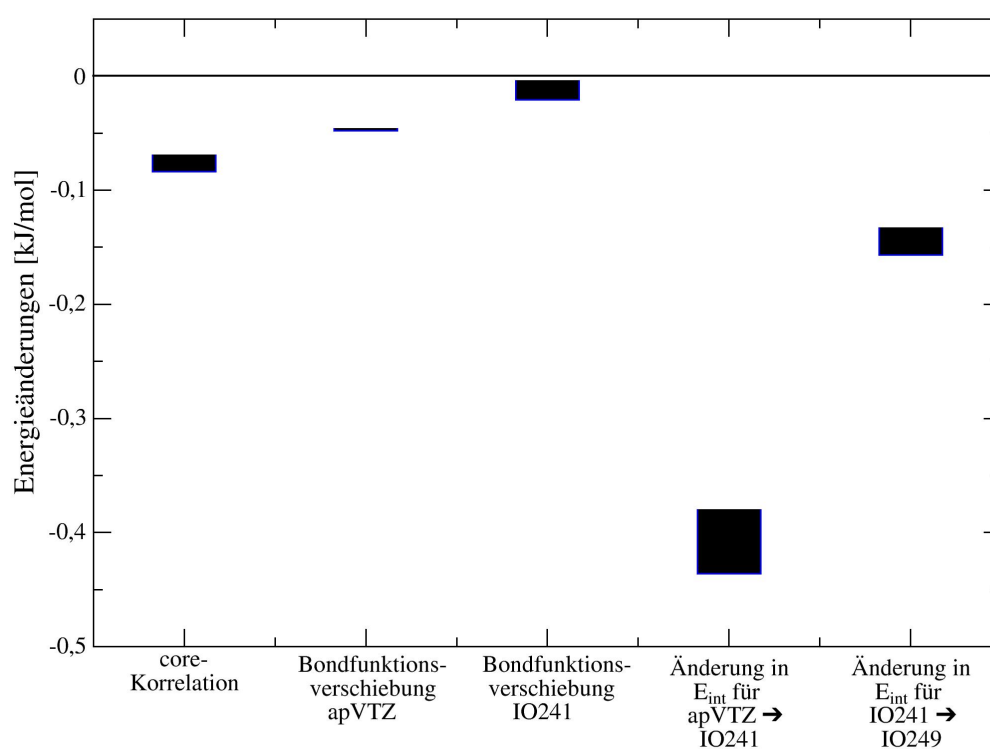


Abbildung 6.2: Effekte auf die Gesamtwechselwirkungsenergie bei der Potentialminimumsgeometrie nach Klopper et al. Die Höhe der Balken gibt den Wertebereich der Änderungen an, die hervorgerufen werden.

den entsprechenden Hartree-Fock-Beiträgen. So ist der Basissatzeffekt auf ${}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ -0.035 kJ/mol, so daß ein Basissatzeffekt auf ${}^tE_{ind}^{(22)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ von 0.023 kJ/mol verbleibt. Der Basissatzeffekt auf die Summe sämtlicher Induktionsbeiträge ist 0.028 kJ/mol. Der Energiebeitrag, der nach bisherigen Erkenntnissen als besonders schlecht mit dem Basissatz konvergierend gilt, ist die Dispersionsenergie. Weil jedoch in allen verwendeten Basissätzen Bondfunktionen vorhanden sind, die die Konvergenz der Dispersionsenergie mit der Größe des Basissatzes verbessern, sind die Dispersionsenergiebeiträge nicht diejenigen, die mit dem Basissatz am schlechtesten konvergieren. Die Basissatzeffekte von $E_{disp}^{(20)}$ und $E_{exch-disp}^{(20)}$ sind -0.101 und 0.039 kJ/mol, summieren sich also zu einem Basissatzeffekt von $E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)}$ von -0.062 kJ/mol. Berücksichtigt man jedoch, daß der Basissatzeffekt auf $\varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$ 0.057 kJ/mol ist, verbleibt ein Basissatzeffekt auf die Summe aller Dispersionsenergiebeiträge von -0.005 kJ/mol, was geringer als der Basissatzeffekt auf die Summe aller Induktionsbeiträge von 0.028 kJ/mol ist. Allerdings ist zu erwähnen, daß die intramolekulare Korrelationskorrektur zu $E_{exch-disp}^{(20)}$ vernachlässigt wurde, ein Beitrag, der voraussichtlich klein ist und somit wahrscheinlich einen kleinen Basissatzeffekt aufweist. Die größten Basissatzeffekte zeigen, wider Erwarten, die Intramonomer-Korrelationskorrekturen des elektrostatischen Wechselwirkungsenergiebeitrages und seiner Austauschkorrektur, $\varepsilon_{pol}^{(1)}(3)$ und $\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$ mit -0.222 und -0.333 kJ/mol. Damit ist der Basissatzeffekt auf die Summe aller elektrostatischen Beiträge -0.609 kJ/mol. Im Vergleich hierzu ist der Basissatzeffekt auf die Summe aller Wechselwirkungsenergiebeiträge, die die Intramonomer-Korrelation berücksichtigen, -0.538 kJ/mol sowie der Basissatzeffekt auf die Gesamtwechselwirkungsenergie -0.576 kJ/mol.

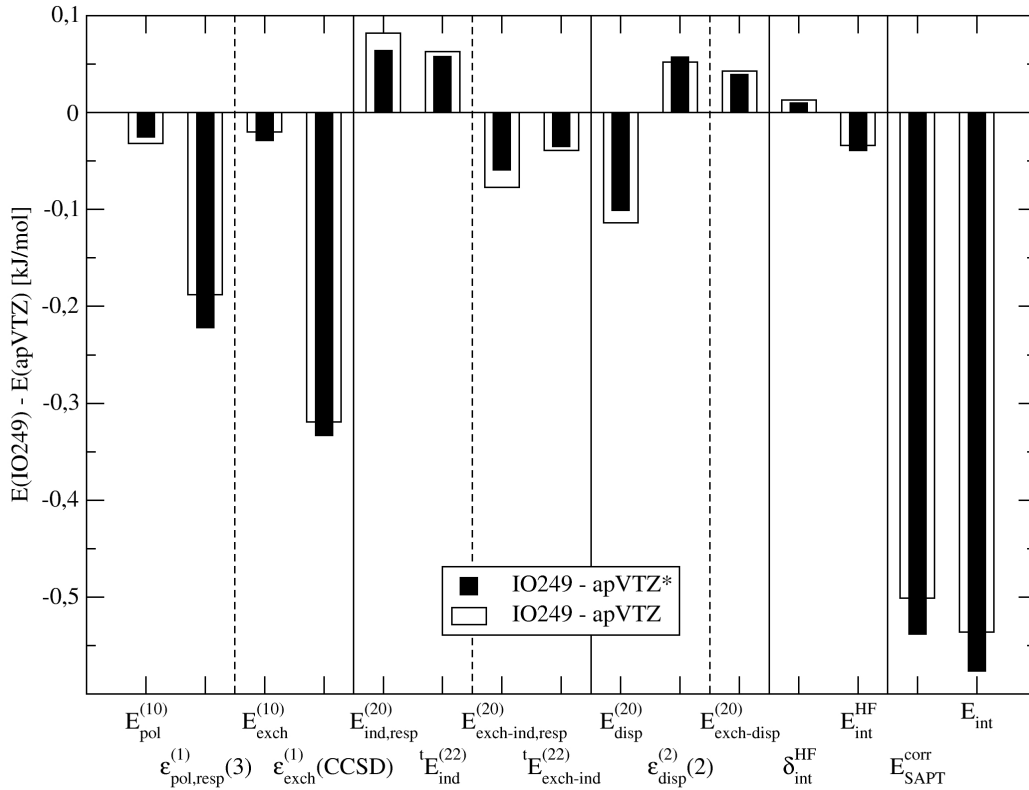


Abbildung 6.3: Konvergenz der einzelnen SAPT-Energiebeiträge bei der Potentialminimumsgeometrie nach Klopper et al.

Tabelle 6.2: Mit unterschiedlichen Basissätzen berechnete SAPT-Einzelenergiebeiträge. Ist eine Basissatzbezeichnung um einen “*” erweitert, wie “apVTZ*” oder “IO241*”, deutet dies an, daß sich die Bondfunktionen in der Mitte zwischen beiden O-Atomen befinden. Fehlt der “*”, befinden sich die Bondfunktionen in der Mitte zwischen dem Wasserbrücken-Wasserstoff und dem -Sauerstoffatom. Die Bezeichnungen der Basis-Teilsätze wie “MC” oder “DC” sind in Kapitel 5.2 erläutert.

	apVTZ MC	apVTZ* DC+b	IO241 MC	IO249 MC	IO241 DC	IO249 DC	IO241* DC+b	IO241 DC+b	IO249 DC+b
$E_{pol}^{(10)}$	-34.448	-34.439	-34.432	-34.413	-34.419	-34.505	-34.454	-34.434	-34.464
$\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}$	1.022	1.005	0.971	0.824	0.740	0.773	0.811	0.781	0.783
$E_{pol}^{(1)}$	-33.426	-33.434	-33.461	-33.589	-33.679	-33.732	-33.643	-33.653	-33.681
$E_{pol}^{(10)}$	27.160	28.481	28.472	28.697	28.757	28.491	28.463	28.454	28.452
$\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$	4.534	4.578	4.564	4.241	4.415	4.394	4.346	4.276	4.245
$E_{exch}^{(1)}$	31.694	33.059	33.036	32.938	33.172	32.885	32.809	32.730	32.697
$E_{pol+exch}^{(10)}$	-7.288	-5.958	-5.960	-5.716	-5.662	-6.014	-5.991	-5.980	-6.012
$E_{pol+exch}^{(1)}$	-1.732	-0.375	-0.425	-0.651	-0.507	-0.847	-0.834	-0.923	-0.984
$E_{ind,resp}^{(20)}$	-6.421	-12.198	-12.216	-6.446	-6.368	-12.146	-12.152	-12.121	-12.134
$tE_{ind}^{(22)}$	-0.537	-1.769	-1.774	-0.510	-0.536	-1.728	-1.730	-1.701	-1.711
$E_{ind}^{(2)}$	-6.958	-13.967	-13.990	-6.956	-6.904	-13.874	-13.882	-13.817	-13.845
$E_{exch-ind,resp}^{(20)}$	2.564	6.655	6.673	2.570	2.422	6.638	6.632	6.566	6.596
$tE_{exch-ind}^{(22)}$	0.214	0.965	0.969	0.203	0.204	0.944	0.944	0.935	0.930
$E_{exch-ind}^{(2)}$	2.778	7.620	7.642	2.773	2.626	7.582	7.576	7.501	7.526
$E_{ind+exch-ind,resp}^{(20)}$	-3.857	-5.543	-5.543	-3.876	-3.946	-5.508	-5.529	-5.520	-5.538
$E_{ind+exch-ind}^{(2)}$	-4.178	-6.347	-6.348	-4.183	-4.278	-6.292	-6.306	-6.295	-6.319
$E_{disp}^{(20)}$	-8.826	-10.751	-10.738	-8.664	-8.855	-10.375	-10.580	-10.845	-10.852
$\varepsilon_{disp}^{(2)}$	-1.303	-1.815	-1.810	-1.223	-1.279	-1.627	-1.701	-1.782	-1.758
$E_{disp}^{(2)}$	-10.129	-12.566	-12.548	-9.887	-10.134	-12.002	-12.281	-12.627	-12.610
$E_{exch-disp}^{(20)}$	1.023	1.961	1.957	0.963	1.003	1.874	1.926	1.992	2.000
$E_{disp+exch-disp}^{(20)}$	-7.803	-8.790	-8.781	-7.701	-7.852	-8.501	-8.654	-8.827	-8.852
$E_{disp+exch-disp}^{(2)}$	-9.106	-10.605	-10.591	-8.924	-9.131	-10.128	-10.355	-10.627	-10.610
$\delta_{int,resp}^{HF}$	-3.931	-3.719	-3.722	-5.623	-5.633	-3.693	-3.701	-3.692	-3.709
E_{int}^{HF}	-15.076	-15.221	-15.226	-15.215	-15.241	-15.215	-15.241	-15.193	-15.260
E_{SAPT}^{corr}	-3.874	-5.825	-5.862	-4.166	-4.309	-5.745	-6.257	-6.294	-6.363
E_{int}	-18.950	-21.047	-21.087	-19.381	-19.551	-20.960	-21.478	-21.488	-21.623

Alle Elektronen sind korreliert (Standard für SAPT)

6.3 Vergleich der unterschiedlichen Basissätze und Korrelationsverfahren an den Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers.

Sämtliche Punkte der in dieser Arbeit berechneten Potentialenergiefläche wurden mit einer Reihe von Korrelationsverfahren in dem apVTZ- bzw. in dem IO241-Basissatz mit SAPT [105, 106] in Kombination mit dem ATMOL Programmpaket [158] bzw. mit MOLPRO [159] berechnet. In den in diesem Kapitel gezeigten Abbildungen werden die Korrelationsverfahren und Basissätze miteinander verglichen. Die Punkte in den Auftragungen der Abbildungen sind entsprechend dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Tetraedermodell in Spitze-Spitze-, Spitze-Kante-, Spitze-Fläche-, Kante-Kante-, Kante-Fläche- und Fläche-Fläche-Geometrien eingeteilt. Aus diesen Vergleichen lassen sich folgende Aussagen entnehmen: Wie erwartet sieht man, daß die CCSD-Wechselwirkungsenergien immer positiver als die CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien sind (vgl. Abb. 6.5). Die MP2-Wechselwirkungsenergien sind dagegen nur größtenteils positiver als die entsprechenden CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien (vgl. Abb. 6.4). Die intermolekularen MP2-Wechselwirkungsenergien stimmen mit denen von SAPT ein wenig schlechter überein als mit denen von CCSD(T) (vgl. Abb. 6.7 vs. 6.4). Ferner läßt sich sagen, daß bei den intermolekularen Wechselwirkungsenergien MP2 wesentlich besser als CCSD mit CCSD(T) übereinstimmt (vgl. Abb. 6.4 vs. Abb. 6.5) und daß SAPT im allgemeinen besser als MP2 mit CCSD(T) übereinstimmt (vgl. Abb. 6.6 vs. 6.4 sowie Abb. 6.8) trotz des gegenteiligen Befundes bei der Minimumsgeometrie (vgl. Kapitel 6.1). Außerdem ist deutlich erkennbar, daß die Änderungen in den intermolekularen Wechselwirkungsenergien bei einem Wechsel von dem apVTZ-Basissatz zu dem IO241-Basissatz (vgl. Abb. 6.9) kleiner sind als bei einem Wechsel zu einem anderen Korrelationsverfahren. Ferner läßt sich sagen, daß die Wechselwirkungsenergien von SAPT in dem apVTZ-Basissatz besser mit den CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien in dem IO241-Basissatz übereinstimmen als mit den CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien in dem apVTZ-Basissatz (vgl. Abb. 6.10), was natürlich auf eine Fehlerkompensation zurückzuführen ist.

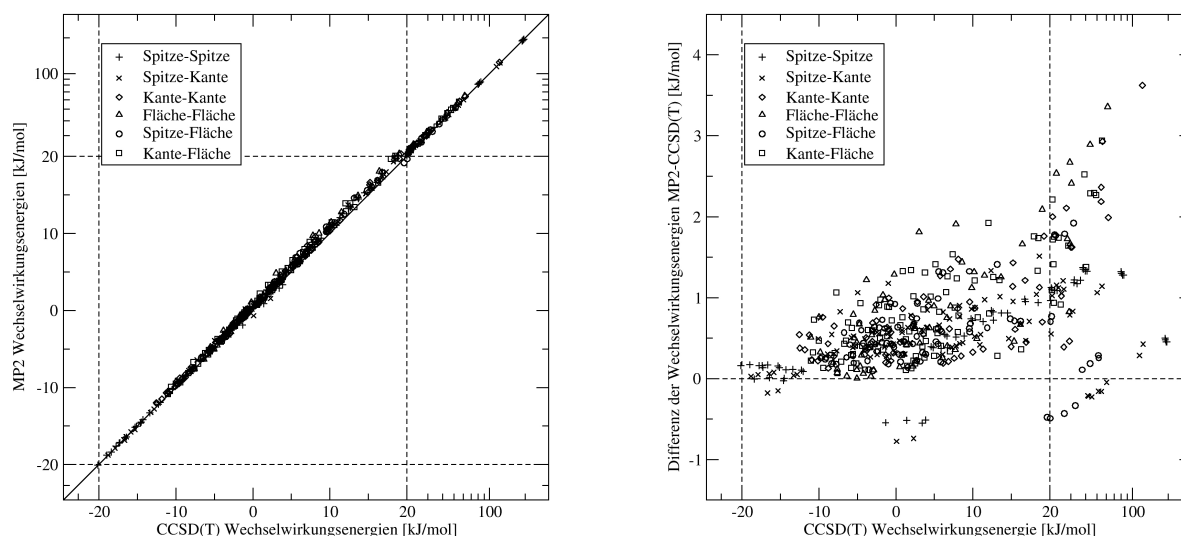


Abbildung 6.4: Vergleich der MP2- und CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien in dem apVTZ-Basissatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00848x + 0.606$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999760$. Praktisch die gleichen Parameter findet man mit dem IO241-Basissatz mit einer Gleichung für die Regressionsgerade von $y = 1.00809x + 0.586$ und einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999768$.

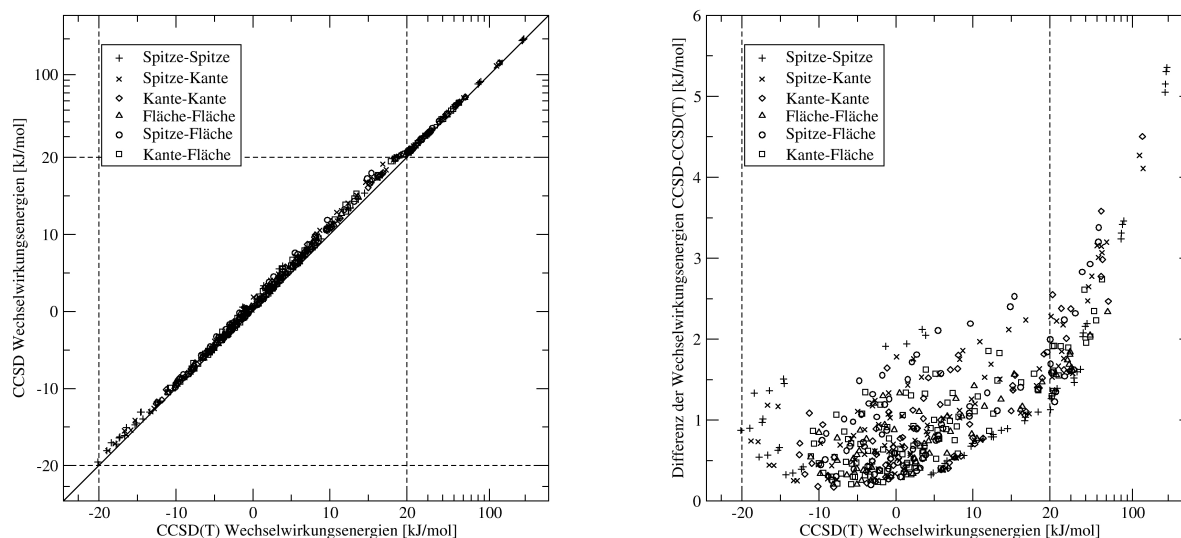


Abbildung 6.5: Vergleich der CCSD- und CCSD(T)-Energien in dem apVTZ-Basissatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.0281x + 0.854$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999861$. Praktisch die gleichen Parameter findet man mit dem IO241-Basissatz mit einer Gleichung für die Regressionsgerade von $y = 1.0279x + 0.863$ und einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999857$.

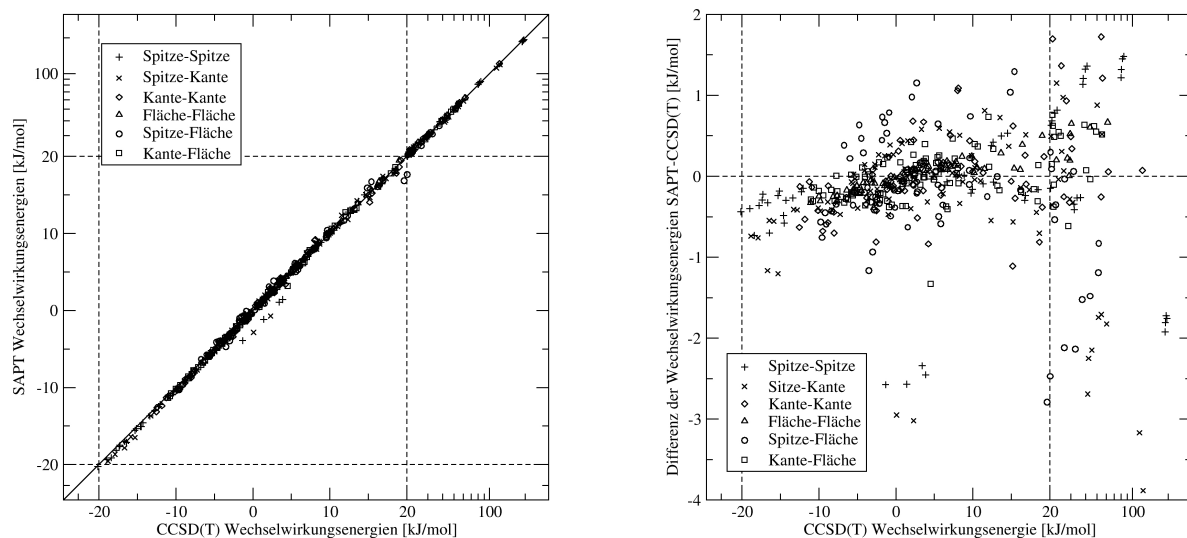


Abbildung 6.6: Vergleich der SAPT- und CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien in dem apVTZ-Basissatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.99648x - 0.0721$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999638$.

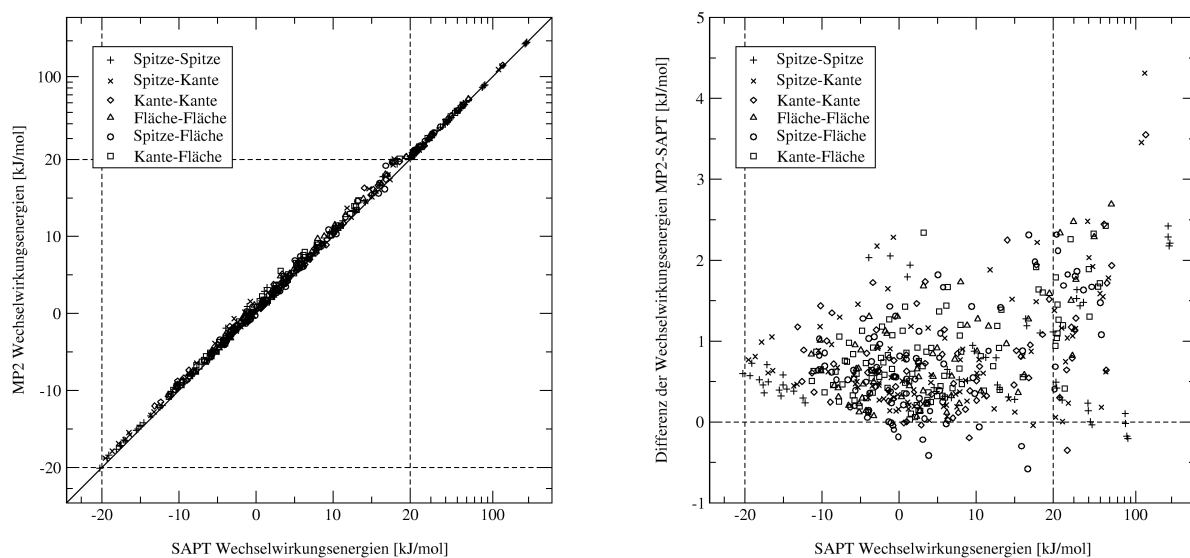


Abbildung 6.7: Vergleich der MP2- und SAPT-Wechselwirkungsenergien in dem apVTZ-Basissatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.0117x + 0.682$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999746$.

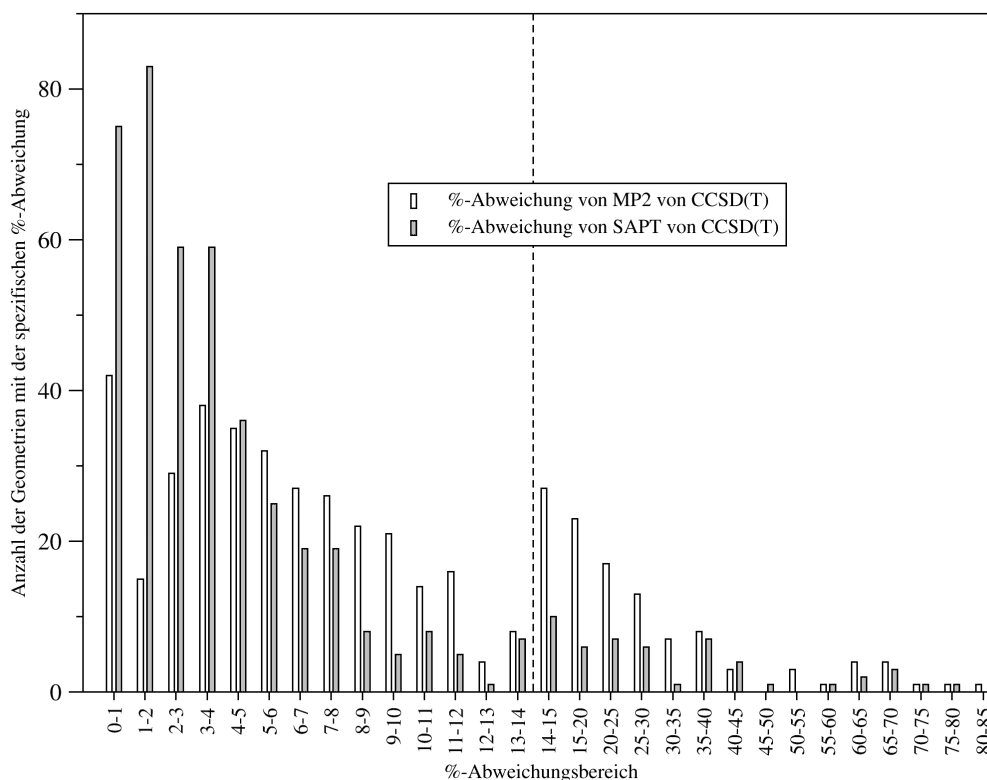


Abbildung 6.8: Abweichung der SAPT- und der MP2-Wechselwirkungsenergien von den CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien dem apVTZ-Basissatz

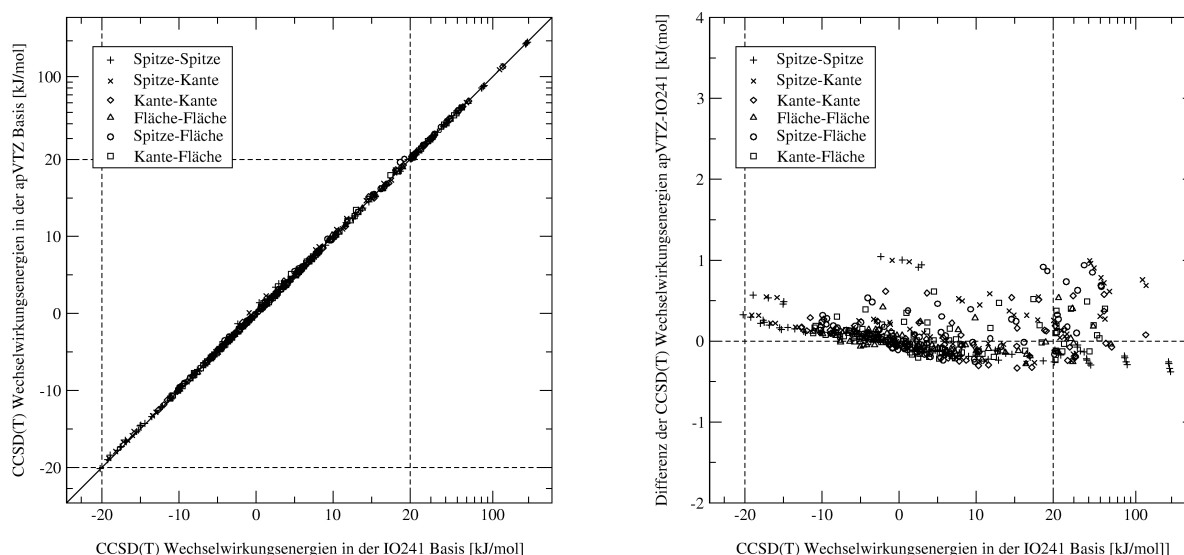


Abbildung 6.9: Vergleich der CCSD(T)-Wechselwirkungsenergien in dem apVTZ- und dem IO241-Basissatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 999543x + 0.0798$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.9999476$.

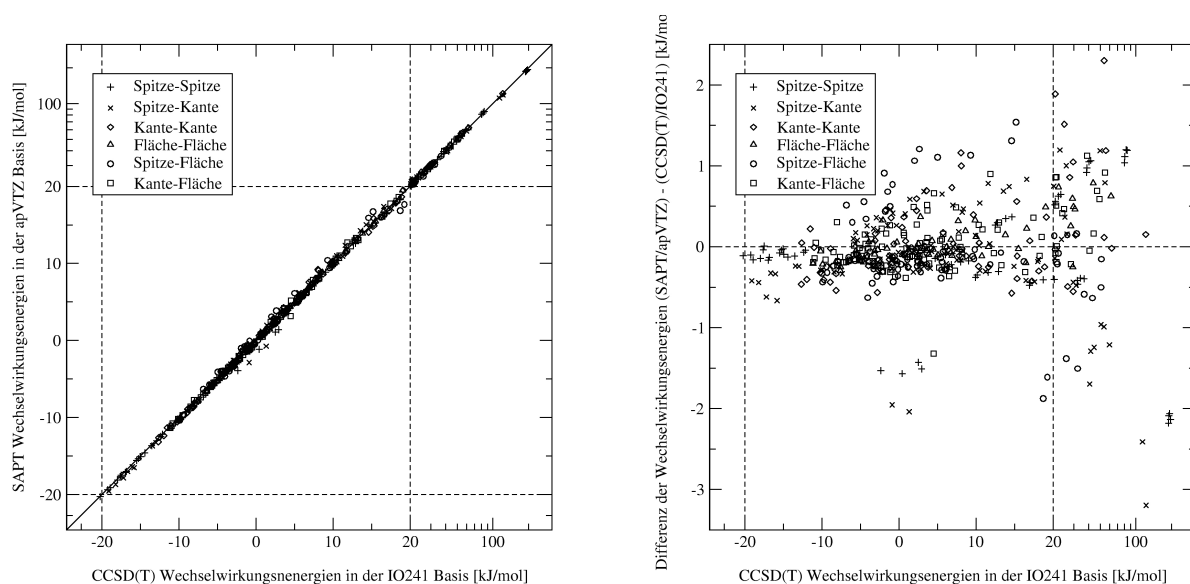


Abbildung 6.10: Vergleich der SAPT/apVTZ- mit den CCSD(T)/IO241-Wechselwirkungsenergien. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.99619x + 0.00584$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999748$.

Teil III

Konstruktion einer intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers

Kapitel 7

Partitionierung der SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie in Energiebeiträge, die getrennt durch Fitmodelle zu beschreiben sind

Wie bereits erwähnt, ist es die Absicht dieser Arbeit, eine intermolekulare Potentialenergiefläche des Wasserdimers durch Fitten der einzelnen, physikalisch bedeutsamen Energiebeiträge zu konstruieren. Dies bedeutet natürlich nicht, daß hier für jeden einzelnen SAPT-Wechselwirkungsbeitrag zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie ein Fitmodell entworfen und angepasst werden soll. Dies hätte den Nachteil, daß hier sehr viele Einzelflächen konstruiert werden müßten und jede Einzelfläche ein gewissen Fehler hat, wobei nicht zu erwarten ist, daß sich diese Fehler gegenseitig kompensieren, wenn die Potentialenergiefläche der Gesamtwechselwirkungsenergie durch Summation der Einzelflächen bestimmt wird. Ein weiterer Grund, weshalb ein solches Vorgehen nicht sinnvoll ist, liegt darin, daß SAPT-Einzelenergiebeiträge existieren, die einen gleichen bzw. ähnlichen physikalischen Hintergrund haben und es damit vorteilhaft ist, deren Summe zu einem Energiebeitrag zusammenzufassen. Bisweilen läßt sich sogar eine Summe von SAPT-Einzelenergiebeiträgen ähnlicher physikalischer Natur einfacher durch ein Fitmodell beschreiben als eine oder mehrere der getrennten Einzelkomponenten. Ein solcher Fall wird für die Induktionsenergie in Kapitel 10.4 diskutiert.

Tabelle 7.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Energiepartitionierungen. Die mit “P1” bezeichnete Energiepartitionierung wurde zuerst verwendet und versucht noch, möglichst viele einzelne Energiebeiträge zu beschreiben. Anmerkungen und Erklärungen zur Abtrennung des Charge-Transfer-Beitrages von der Induktionsenergie findet man in den Kapiteln 10.2 und 10.4. Die Partitionierung P1 ist daran gescheitert, daß es nicht gelungen ist, den Beitrag E_{ind} mit befriedigender Genauigkeit an ein Fitmodell anzupassen. Mit “P2” wurde eine Energiepartitionierung gefunden, mit der sich insbesondere die von der Induktionsenergie abgeleiteten Energiebeiträge besser durch ein Fitmodell beschreiben lassen (vgl. Diskussion in Kap. 10.4).

Die Tabelle gibt die Energiepartitionierung von P1 und P2 an und listet auf, in welchen Kapiteln die Fitmodelle der betreffenden Energiebeiträge beschrieben werden.

Tabelle 7.1: In dieser Arbeit für die Konstruktion der intermolekularen Potentialenergiefläche verwendete Partitionierungen der SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie. “(MC)” und “(MC+f)” bezeichnen Basis-Teilsätze (vgl. Kap. 5.2), in denen die betreffenden Energiebeiträge berechnet wurden. In der Spalte “Kapitel” ist angegeben, in welchem Kapitel sich ein Fit zu diesem Energiebeitrag befindet. Hat dieser Fit kein befriedigendes Resultat geliefert, wurde die Kapitelnummer mit “()” eingeklammert.

Bezeichnung	Energiebeiträge	Kapitel
P1	$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$	(8.4), 8.5.2.1, (8.5.1)
	$E_{Ges-exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD) + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + E_{exch-disp}^{(20)}$	9.1
	$E_{ind} = E_{ind,resp}^{(20)}(MC) + {}^tE_{ind}^{(22)}(MC)$	(10.3)
	$E_{CT} = [E_{ind,resp}^{(20)}(MC + f) - E_{ind,resp}^{(20)}(MC)] + [{}^tE_{ind}^{(22)}(MC + f) - {}^tE_{ind}^{(22)}(MC)]$	10.6
	δ_{int}^{HF}	10.5
	$E_{disp} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$	11.2
P2	$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$	(8.4), 8.5.2.1, (8.5.1)
	$E_{exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$	9.1, 9.2
	$E_{ind+exch} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF}$	10.4
	$E_{disp+exch} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}$	11.2

Kapitel 8

Die elektrostatischen Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie

8.1 Multipolentwicklung der langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträge

8.1.1 Entwicklung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in kartesische Multipolmomente

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie in der kartesischen Multipolentwicklung wurde erstmals von A. D. Buckingham [160] beschrieben und später durch G. Hetzer in einfacher geschlossener Form dargestellt [161].

Für die Wechselwirkung zweier Ladungsverteilungen $\rho^A(\mathbf{r}_{Aa})$ und $\rho^B(\mathbf{r}_{Bb})$ soll gelten:

$$I = \int d\tau_a d\tau_b \rho^A(\mathbf{r}_a) L(|\mathbf{r}_{ab}|) \rho^B(\mathbf{r}_b), \quad (8.1)$$

wobei die Abstandsvektoren in Abbildung (8.1) erläutert sind. Dieser Ausdruck geht in die elektrostatische Wechselwirkungsenergie über, wenn

$$L(|\mathbf{r}_{ab}|) = \frac{1}{|\mathbf{r}_{ab}|}$$

gewählt wird. Der Grund, weshalb an dieser Stelle diese Spezifizierung noch nicht vorgenommen wird, ist, daß außerdem noch der Fall

$$L(|\mathbf{r}_{ab}|) = \frac{\exp(-\omega |\mathbf{r}_{ab}|)}{|\mathbf{r}_{ab}|}$$

behandelt werden soll.

Für die Multipolentwicklung müssen zwei Referenzpunkte gewählt werden (bipolare Multipolentwicklung); in diesem Fall seien dies die Punkte A und B in Abbildung (8.1). \mathbf{r}_{ab} läßt sich dann gemäß

$$\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_{Bb} - \mathbf{r}_{Aa} \quad (8.2)$$

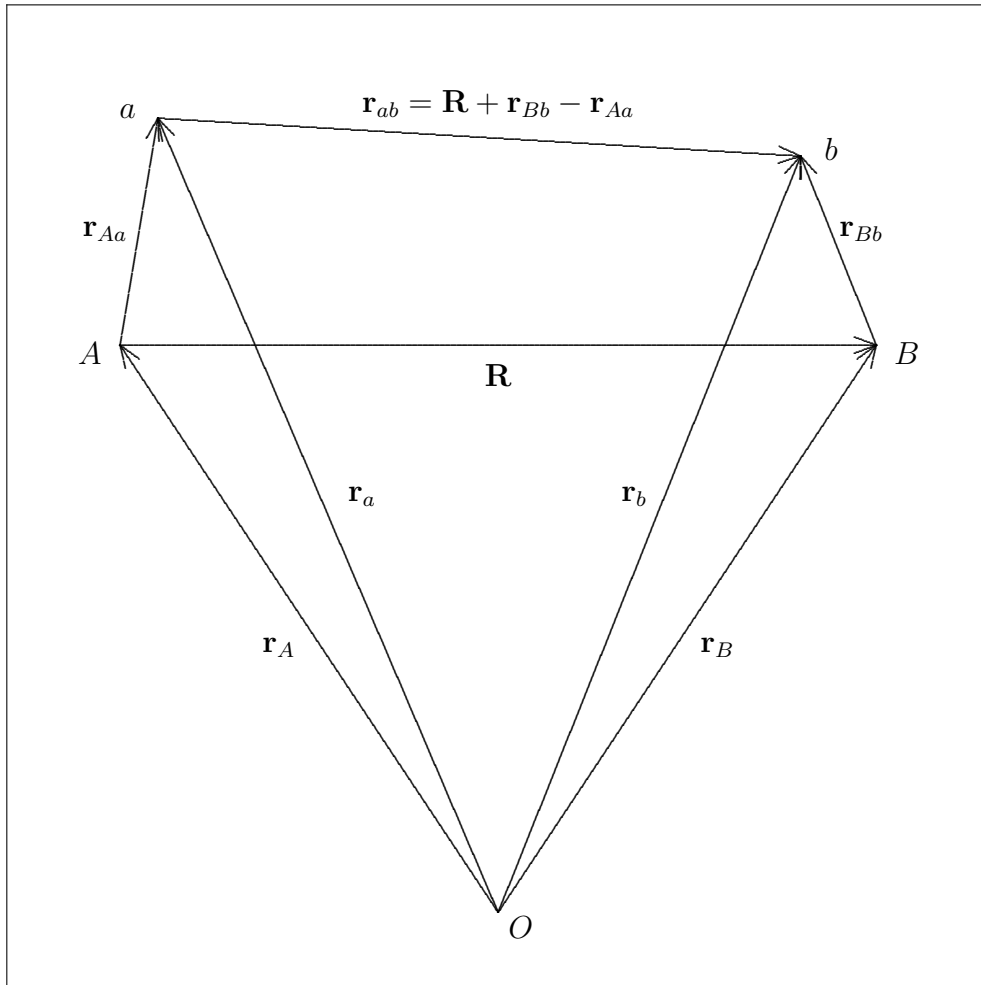


Abbildung 8.1: Vektoren bei einer Multipolentwicklung. O ist der Ursprung, A und B sind die Zentren der Multipolentwicklung und a und b sind die Positionen der Ladungen.

zerlegen. Die entsprechende monozentrische Multipolentwicklung erfolgt durch Zusammenfassen der Vektoren \mathbf{r}_{Aa} und \mathbf{r}_{Bb} zu einem Vektor $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{Aa} - \mathbf{r}_{Bb}$. $r_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}|$ ist nun (Abbildung 8.1):

$$r_{ab} = \sqrt{(x_{ab}^2 + y_{ab}^2 + z_{ab}^2)} \quad (8.3)$$

$$= \sqrt{(X + x_{Bb} - x_{Aa})^2 + (Y + y_{Bb} - y_{Aa})^2 + (Z + z_{Bb} - z_{Aa})^2}. \quad (8.4)$$

Man entwickelt nun $L(r_{ab})$ gemäß

$$L(r_{ab}) = L\left(\sqrt{(x_{ab}^2 + y_{ab}^2 + z_{ab}^2)}\right) \quad (8.5)$$

$$= \sum_{ijk} \frac{1}{i!j!k!} \frac{\partial^i}{\partial x_{ab}^i} \frac{\partial^j}{\partial y_{ab}^j} \frac{\partial^k}{\partial z_{ab}^k} L\left(\sqrt{(x_{ab}^2 + y_{ab}^2 + z_{ab}^2)}\right) \Big|_{\mathbf{r}_{ab}=\mathbf{R}} \cdot (x_{ab} - X)^i (y_{ab} - Y)^j (z_{ab} - Z)^k \quad (8.6)$$

in eine Taylor-Reihe. Mit

$$D_{ijk}^{\mathbf{R}} = \frac{1}{i!j!k!} \frac{\partial^i}{\partial x_{ab}^i} \frac{\partial^j}{\partial y_{ab}^j} \frac{\partial^k}{\partial z_{ab}^k} L\left(\sqrt{(x_{ab}^2 + y_{ab}^2 + z_{ab}^2)}\right) \Big|_{\mathbf{r}_{ab}=\mathbf{R}} \quad (8.7)$$

und (8.4) folgt:

$$L(r_{ab}) = \sum_{ijk} D_{ijk}^{\mathbf{R}} (x_{Bb} - x_{Aa})^i (y_{Bb} - y_{Aa})^j (z_{Bb} - z_{Aa})^k. \quad (8.8)$$

Wertet man nun die Exponentialausdrücke mit Hilfe der binomischen Formel aus, folgt [161]:

$$L(r_{ab}) = \sum_{ijk} D_{ijk}^{\mathbf{R}} \sum_{lmn} \binom{i}{l} \binom{j}{m} \binom{k}{n} (-1)^{l+m+n} x_{Aa}^l y_{Aa}^m z_{Aa}^n x_{Bb}^{i-l} y_{Bb}^{j-m} z_{Bb}^{k-n}. \quad (8.9)$$

Setzt man dies in das Wechselwirkungsintegral (8.1) ein und definiert die kartesischen Momente

$$\begin{aligned} Q_{ijk}^A &= \int d\mathbf{r}_a \rho^A(\mathbf{r}_a) x_{Aa}^i y_{Aa}^j z_{Aa}^k \\ &= \int d\mathbf{r}_a \rho^A(\mathbf{r}_a) (x_a - x_A)^i (y_a - y_A)^j (z_a - z_A)^k \end{aligned} \quad (8.10)$$

und analog für ρ^B , ergibt sich:

$$I = \sum_{ijk} D_{ijk}^{\mathbf{R}} \sum_{lmn} \binom{i}{l} \binom{j}{m} \binom{k}{n} (-1)^{l+m+n} Q_{lmn}^A Q_{(i-l)(j-m)(k-n)}^B. \quad (8.11)$$

Durch geeignete Transformation der Indizes in dieser Gleichung gelangt man zu dem Ausdruck [161]:

$$I = \sum_{ijk} \sum_{lmn} Q_{ijk}^A U_{ijk;lmn}^{AB} Q_{lmn}^B \quad (8.12)$$

mit den Wechselwirkungskoeffizienten

$$U_{ijk;lmn}^{AB} = (-1)^{i+j+k} \binom{i+l}{i} \binom{j+m}{j} \binom{k+n}{k} D_{(i+l)(j+m)(k+n)}^{\mathbf{R}}. \quad (8.13)$$

Den expliziten Ausdruck für $D_{ijk}^{\mathbf{R}}$ erhält man mit (8.7) mit der von Hetzer [161] hergeleiteten Formel für die verallgemeinerte Kettenregel für eine Funktion $f(u(x))$, deren innere Ableitungen ab der dritten Ableitung verschwinden:

$$\frac{du}{dx} = u', \quad \frac{d^2u}{dx^2} = u'', \quad \frac{d^3u}{dx^3} = \frac{d^4u}{dx^4} = \dots = 0, \quad (8.14)$$

welche lautet:

$$\frac{d^n}{dx^n} f(u) = \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{2^{-k} n!}{k!(n-2k)!} f^{(n-k)}(u) \cdot (u')^{n-2k} (u'')^k, \quad (8.15)$$

wobei $\left[\frac{n}{2}\right]$ die größte ganze Zahl ist, die kleiner oder gleich $\frac{n}{2}$ ist.

Die Anwendung dieser Formel auf (8.7) ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^i}{\partial x_{ab}^i} \frac{\partial^j}{\partial y_{ab}^j} \frac{\partial^k}{\partial z_{ab}^k} L(\sqrt{u}) &= \sum_{l=0}^{\left[\frac{i}{2}\right]} \frac{i!}{l!(i-2l)!} 2^{-l} \left\{ \sum_{m=0}^{\left[\frac{j}{2}\right]} \frac{j!}{m!(j-2m)!} 2^{-m} \left\{ \sum_{n=0}^{\left[\frac{k}{2}\right]} \frac{k!}{n!(k-2n)!} 2^{-n} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{\partial^{i+j+k-l-m-n}}{\partial u^{i+j+k-l-m-n}} L(\sqrt{u}) \cdot (2z_{ab})^{k-2n} 2^n \right\} (2y_{ab})^{j-2m} 2^m \right\} (2x_{ab})^{i-2k} 2^k. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Setzt man dies in (8.7) ein, wobei $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{R}$ gesetzt werden muß und vereinfacht, ergibt sich [161]:

$$\begin{aligned} D_{ijk}^{\mathbf{R}} &= \sum_{l=0}^{\left[\frac{i}{2}\right]} \sum_{m=0}^{\left[\frac{j}{2}\right]} \sum_{n=0}^{\left[\frac{k}{2}\right]} C_{i+j+k-l-m-n}^R 2^{i+j+k-2l-2m-2n} \\ &\quad \cdot \frac{(i+j+k-l-m-n)!}{l!(i-2l)!m!(j-2m)!n!(k-2n)!} X^{i-2l} Y^{j-2m} Z^{k-2n} \end{aligned} \quad (8.17)$$

mit

$$C_i^R = \frac{1}{i!} \frac{d^i}{du^i} L(\sqrt{u})|_{u=R^2}. \quad (8.18)$$

Im Falle der herkömmlichen bipolaren Multipolentwicklung (8.1.1) ergibt sich [161]:

$$C_i^R = \frac{1}{i!} \cdot (-1)^i \frac{(2i)!}{2^{2i} \cdot i!} \frac{1}{R^{2i+1}}. \quad (8.19)$$

8.1.2 Entwicklung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in sphärische Multipolmomente

Befinden sich, wie in Abb. 8.1 dargestellt, zwei Multipolzentren in den Punkten A und B , so ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen den Ladungsdichten $\rho^A(\mathbf{r}_{Aa})$ und $\rho^B(\mathbf{r}_{Bb})$ an den Positionen \mathbf{r}_{Aa} und \mathbf{r}_{Bb} in atomaren Einheiten:

$$E_{elstat} = \int \int d\tau_{Aa} d\tau_{Bb} \frac{\rho^A(\mathbf{r}_{Aa}) \rho^B(\mathbf{r}_{Bb})}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{Bb} - \mathbf{r}_{Aa}|}. \quad (8.20)$$

Wie man an Abb. 8.1 sieht, läßt sich der Nenner im Integranden dieses Ausdruckes umschreiben:

$$\mathbf{R} + \mathbf{r}_{Bb} - \mathbf{r}_{Aa} = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A - (\mathbf{r}_{Aa} - \mathbf{r}_{Bb}) \quad (8.21)$$

$$= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (8.22)$$

mit

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A \quad (8.23)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{Aa} - \mathbf{r}_{Bb}. \quad (8.24)$$

Verwendet man nun (G.32)

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} (-1)^m C_{l(-m)}(\theta_1, \phi_1) C_{lm}(\theta_2, \phi_2)$$

und berücksichtigt, daß gelten soll

$$r_{>} = \mathbf{R} \quad ; \quad r_{<} = \mathbf{r}_{Aa} - \mathbf{r}_{Bb}, \quad (8.25)$$

erhält man mit (G.24) und (G.25):

$$\frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{Bb} - \mathbf{r}_{Aa}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l(-m)}(\mathbf{r}_{Aa} - \mathbf{r}_{Bb}) I_{lm}(\mathbf{R}). \quad (8.26)$$

Verwendet man nun (G.33) und $R_{lm}(-\mathbf{r}) = (-1)^l R_{lm}(\mathbf{r})$, folgt:

$$\begin{aligned} (-1)^m R_{l(-m)}(\mathbf{r}_{Aa} - \mathbf{r}_{Bb}) &= \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} \delta_{(l_1+l_2)l} (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l_1+2l_2+1)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} R_{l_1 m_1}(\mathbf{r}_{Aa}) R_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_{Bb}) \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1+l_2 \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Setzt man dies in (8.26) ein und substituiert (8.26) in (8.20), erhält man:

$$\begin{aligned} E_{elstat} &= \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2 m} (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l_1+2l_2+1)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} \left(\int d\tau_{Aa} \rho^A(\mathbf{r}_{Aa}) R_{l_1 m_1}(\mathbf{r}_{Aa}) \right) \\ &\left(\int d\tau_{Bb} \rho^B(\mathbf{r}_{Bb}) R_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_{Bb}) \right) I_{(l_1+l_2)m}(\mathbf{R}) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1+l_2 \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Hierin sind

$$\begin{aligned} Q_{l_1 m_1}^{A(G)} &= \int d\tau_{Aa} \rho^A(\mathbf{r}_{Aa}) R_{l_1 m_1}(\mathbf{r}_{Aa}) \quad \text{und} \\ Q_{l_2 m_2}^{B(G)} &= \int d\tau_{Bb} \rho^B(\mathbf{r}_{Bb}) R_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_{Bb}) \end{aligned} \quad (8.29)$$

die Multipolmomente an den Multipolzentren A bzw. B im globalen Koordinatensystem. Diese Multipolmomente lassen sich in das lokale Koordinatensystem transformieren:

$$Q_{lm}^{(G)} = \sum_{k=-l}^l Q_{lk}^{(L)} D_{km}^l(\Omega^{-1}) = \sum_{k=-l}^l Q_{lk}^{(L)} (D_{km}^l(\Omega))^*. \quad (8.30)$$

Ω ist hier der Satz von Eulerwinkeln, der das globale Koordinatensystem so rotiert, daß es parallel zum lokalen Koordinatensystem liegt. Setzt man dies in die obige Gleichung ein, drückt

die irreguläre Kugelfunktion wieder durch die renormalisierten Kugelfunktionen aus und setzt $j = l_1 + l_2$, erhält man:

$$E_{elstat} = \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_1 k_2} (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l_1 + 2l_2 + 1)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} Q_{l_1 k_1}^{A(L)} Q_{l_2 k_2}^{B(L)} \delta_{(l_1 + l_2)j} \\ \times \sum_{m_1 m_2 m} D_{m_1 k_1}^{l_1*}(\Omega_1) D_{m_2 k_2}^{l_2*}(\Omega_2) \frac{C_{jm}(\hat{\mathbf{R}})}{|\mathbf{R}|^{j+1}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}. \quad (8.31)$$

Zur Vereinfachung dieses Ausdrucks läßt sich

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{l_1/2 + l_2/2 + j/2} \sqrt{\frac{(l_1 + l_2 - j)!(-l_1 + l_2 + j)!(l_1 - l_2 + j)!}{(l_1 + l_2 + j + 1)!}} \\ \times \frac{(l_1/2 + l_2/2 + j/2)!}{(-l_1/2 + l_2/2 + j/2)!(l_1/2 - l_2/2 + j/2)!(l_1/2 + l_2/2 - j/2)!} \quad (8.32)$$

verwenden (vgl. [162], Formel C.23b mit C.22). Spezialisiert man diese Formel für den Fall $j = l_1 + l_2$ und substituiert an einigen Stellen dementsprechend j durch $l_1 + l_2$, erhält man:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{(l_1 + l_2)j} (-1)^{l_1/2 + l_2/2 + j/2} \sqrt{\frac{(2l_2)!(2l_1)!}{(2l_1 + 2l_2 + 1)!}} \cdot \frac{(l_1 + l_2)!}{l_2! l_1!}. \quad (8.33)$$

Dieser Ausdruck läßt sich umformen zu:

$$\sqrt{\frac{(2l_1 + 2l_2 + 1)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} = \delta_{(l_1 + l_2)j} \frac{(-1)^{l_1/2 + l_2/2 + j/2} \begin{pmatrix} l_1 + l_2 \\ l_1 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}. \quad (8.34)$$

Substituiert man dies in (8.31), tritt hierbei der Term

$$(-1)^{l_1} \cdot (-1)^{l_1/2 + l_2/2 + j/2} = (-1)^{-l_1/2 + l_2/2 + j/2} \quad (8.35)$$

auf. Nun muß $l_1 + l_2 + j$ geradzahlig sein, damit das Wigner-3j-Symbol (8.32) nicht Null wird (vgl. Formel C.23a aus [162]). Damit ist $-l_1 + l_2 + j$ ebenfalls geradzahlig und $-l_1/2 + l_2/2 + j/2$ ist ganzzahlig. Damit folgt:

$$(-1)^{-l_1/2 + l_2/2 + j/2} = i^{l_1 - l_2 - j}. \quad (8.36)$$

Substituiert man also in (8.31) den Ausdruck (8.34) und verwendet (8.35) mit (8.36) sowie

$$C_{jm}(\hat{\mathbf{R}}) = C_{jm}(\theta, \phi) = D_{m0}^{j*}(\phi, \theta, 0), \quad (8.37)$$

erhält man:

$$E_{elstat} = \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_1 k_2} Q_{l_1 k_1}^{A(L)} Q_{l_2 k_2}^{B(L)} \begin{pmatrix} l_1 + l_2 \\ l_1 \end{pmatrix} R^{-l_1 - l_2 - 1} \delta_{(l_1 + l_2)j} \\ \times \underbrace{\frac{i^{l_1 - l_2 - j}}{\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \sum_{m_1 m_2 m} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} D_{m_1 k_1}^{l_1*}(\Omega_1) D_{m_2 k_2}^{l_2*}(\Omega_2) D_{m0}^{j*}(\Omega_{12})}_{S_{k_1 k_2}^{l_1 l_2 j}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})}. \quad (8.38)$$

Mit

$$T_{l_1 k_1 l_2 k_2}(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = \binom{l_1 + l_2}{l_1} R^{-l_1 - l_2 - 1} \delta_{(l_1 + l_2)j} S_{k_1 k_2}^{l_1 l_2 j}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) \quad (8.39)$$

ergibt sich die multipolentwickelte elektrostatische Wechselwirkungsenergie zu:

$$E_{elstat} = \sum_{l_1 k_1} \sum_{l_2 k_2} Q_{l_1 k_1}^{A(L)} T_{l_1 k_1 l_2 k_2}^{AB} Q_{l_2 k_2}^{B(L)}. \quad (8.40)$$

Entsprechend (8.29) läßt sich nun schreiben:

$$E_{elstat} = \sum_{l_1 k_1} \sum_{l_2 k_2} \left(\int d\tau_{Aa} \rho^{A(L)}(\mathbf{r}_{Aa}) R_{l_1 k_1}(\mathbf{r}_{Aa}) \right) T_{l_1 k_1 l_2 k_2}^{AB}(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) \cdot \left(\int d\tau_{Bb} \rho^{B(L)}(\mathbf{r}_{Bb}) R_{l_2 k_2}(\mathbf{r}_{Bb}) \right). \quad (8.41)$$

Hierbei sind $\rho^{A(L)}$ und $\rho^{B(L)}$ die Dichten ρ^A und ρ^B , die so gedreht wurden, daß ihr lokales Koordinatensystem parallel zum globalen Koordinatensystem liegt. Dieser Ausdruck läßt sich auch schreiben als:

$$E_{elstat} = \int d\tau_{Aa} \int d\tau_{Bb} \rho^{A(L)}(\mathbf{r}_{Aa}) V(\mathbf{r}_{Aa}, \mathbf{r}_{Bb}) \rho^{B(L)}(\mathbf{r}_{Bb}) \quad (8.42)$$

mit

$$V(\mathbf{r}_{Aa}, \mathbf{r}_{Bb}) = \sum_{l_1 k_1} \sum_{l_2 k_2} R_{l_1 k_1}(\mathbf{r}_{Aa}) T_{l_1 k_1 l_2 k_2}^{AB}(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) R_{l_2 k_2}(\mathbf{r}_{Bb}). \quad (8.43)$$

Hat man einen Satz von Multipolmomenten vorliegen, die auf einen Ursprung bezogen sind, dessen Ortsvektor der Nullvektor O ist und möchte wissen, wie groß die Multipolmomente wären, wenn man sie auf einen Ursprung bezieht, der einen Ortsvektor C hat, kann man leicht sehen, daß man mit (G.34) hierfür den folgenden Ausdruck erhält [163]:

$$Q_{lk}^C = \sum_{l'=0}^l \sum_{k'=-l'}^{l'} \left[\binom{l+k}{l'+k'} \binom{l-k}{l'-k'} \right]^{1/2} Q_{l'k'}^O R_{(l-l')(k-k')}(-C). \quad (8.44)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für reelle Multipolmomente erhält man unter Verwendung von (G.18)-(G.20) [163]:

$$Q_{l\kappa}^C = \sum_{l'\kappa'} Q_{l'\kappa'}^O W_{l'\kappa';l\kappa}(-C), \quad (8.45)$$

wobei $W_{l'\kappa';l\kappa}$ definiert ist durch:

$$W_{l'k';lkc}(\mathbf{x}) = W_{l'k's;lk s}(\mathbf{x}) \quad (8.46)$$

$$= \left[\binom{l+k}{l'+k'} \binom{l-k}{l'-k'} \right]^{1/2} \frac{b_k}{2b_{k'}b_{k-k'}} R_{(l-l')(k-k')c}(\mathbf{x}), \quad (8.47)$$

$$W_{l'k';lks}(\mathbf{x}) = -W_{l'k's;lk c}(\mathbf{x}) \quad (8.48)$$

$$= \left[\binom{l+k}{l'+k'} \binom{l-k}{l'-k'} \right]^{1/2} \frac{b_k}{2b_{k'}b_{k-k'}} R_{(l-l')(k-k')s}(\mathbf{x}). \quad (8.49)$$

Hierbei gilt für die b_k nach (G.20):

$$b_k = \begin{cases} (-1)^k \sqrt{\frac{1}{2}}, & k > 0 \\ \frac{1}{2}, & k = 0 \\ \sqrt{\frac{1}{2}}, & k < 0. \end{cases}$$

8.2 Zu den Ladungs-Überlappungseffekten bei der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebene Multipolentwicklung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ist sehr bequem und unaufwendig zu berechnen, denn hier muß man nur vor Beginn der Rechnung einmal über die Elektronendichte integrieren, nämlich zur Bestimmung der Multipolmomente. Hat man die Multipolmomente zur Verfügung, kann man für alle gegenseitigen Orientierungen der Monomere die elektrostatische Wechselwirkungsenergie berechnen, indem man den elektrostatischen Wechselwirkungstensor bestimmt, mit den Momenten entsprechend (8.40) multipliziert und aufaddiert, ohne weitere Integrale berechnen zu müssen. Die Multipolentwicklung hat allerdings zwei große Nachteile bei kurzen Abständen zwischen den wechselwirkenden Monomeren [164]: Werden die Monomer-Monomer-Abstände zu kurz, konvergiert die Multipolentwicklung nicht mehr mit der Multipolordnung. Der zweite Nachteil der Multipolentwicklung bei kurzen Monomer-Monomer-Abständen ist, daß sie die Effekte der Überlappung der Ladungswolken der Monomere auf die elektrostatische Wechselwirkungsenergie nicht reproduzieren kann.

Der gebräuchlichste Ansatz zur Behebung dieser Probleme ist die Multiplikation des $1/R^n$ -Terms der Multipolentwicklung mit einer Dämpfungsfunktion $f_n(R)$, wie z.B. den Tang-Toennies-Dämpfungsfunktionen [95]. Dies ist eine gute Lösung vor allem für die Dispersionsenergie, wo die Ladungs-Überlappungseffekte in den bekannten Fällen nur so zum Tragen kommen, daß sie durch eine Multiplikation mit einer Dämpfungsfunktion reproduziert werden können. Die Situation beim elektrostatischen Wechselwirkungsenergiebeitrag ist komplizierter. So ist z.B. die multipolentwickelte elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier edelgasähnlicher neutraler Atome Null, weil sie kugelsymmetrisch sind und damit keine Multipolmomente haben. In Wirklichkeit ist jedoch die Abstandsabhängigkeit ihrer elektrostatischen Wechselwirkungsenergie entsprechend der in Abbildung 8.2 gezeigten Kurve. Dies kommt dadurch zustande, daß sich die intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungsenergie aus den Beiträgen der Kern-Kern-, der Kern-Elektronen- und der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungsenergien zusammensetzt, die in der Regel groß gegenüber der Gesamtwechselwirkungsenergie sind und sich weitgehend, aber nicht vollständig gegeneinander aufheben. Man sieht, daß in diesem Fall eine Beschreibung der Überlappungseffekte durch Multiplikation der multipolentwickelten elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit einer Dämpfungsfunktion nicht möglich ist, weil die multipolentwickelte Wechselwirkungsenergie in diesem Fall Null ist.

Ein weiteres Problem sind mögliche Vorzeichenwechsel, die bei einer solchen Dämpfungsfunktion möglich sein müßten. Dazu kann man neben dem Fall zweier Atome auch z.B. die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Q_z -Dipolmomenten betrachten. Die äquivalente Elektronenverteilungs-Elektronenverteilungs-Wechselwirkung zur dieser Dipol-Dipol-Wechselwirkung ließe sich in der Regel durch das Coulomb-Integral zwischen zwei Slater-2p-Ladungsverteilungen mit passenden Koeffizienten und Exponenten modellieren. Dieses Coulomb-Integral macht nun aber bei einem gewissen Abstand der beiden Ladungszentren einen Vorzeichenwechsel, dessen Position von den Exponenten und Koeffizienten der beiden Slater-2p-Ladungsverteilungen abhängt. Somit müßte die Dämpfungsfunktion wie in Abbildung (8.3) gezeigt aussehen. Man sieht, daß das Verhalten dieser Funktion so irregulär ist, daß sie schlecht durch eine einfache analytische Funktion modelliert werden kann.

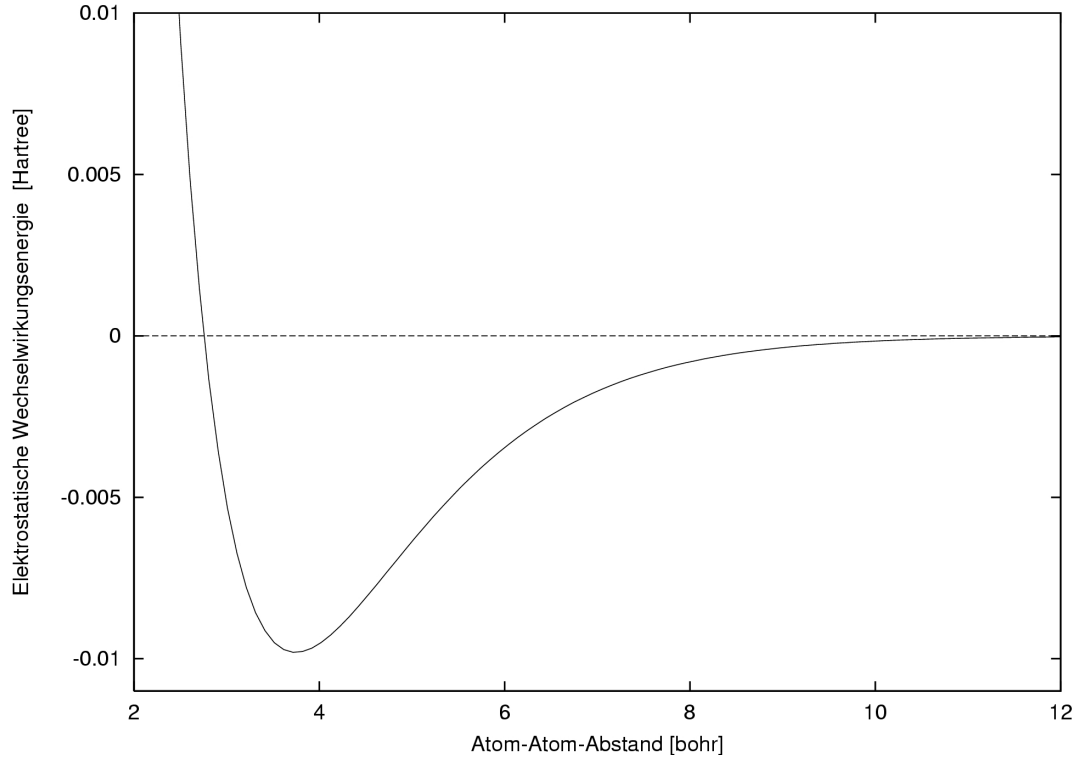


Abbildung 8.2: Elektrostatistische Wechselwirkungsenergie (ohne Austauschenergiebeitrag) zwischen zwei neutralen Wasserstoffatomen. Die Exponenten der Slaterfunktionen, die die Elektronenladungsverteilungen der beiden Atome darstellen, sind 1.

8.2.1 Berücksichtigung von Ladungs-Überlappungseffekten durch Dämpfung des $1/R$ -Terms im elektrostatischen Wechselwirkungstensor mit Hilfe von Funktionen, die denen von Ohno und Klopman ähneln

In Fällen, in denen die Überlappungseffekte der Ladungswolken der wechselwirkenden Monomere noch nicht sehr stark zum Tragen kommen und wo insbesondere Vorzeichenwechsel in den Überlappungseffekten wie z.B. bei den 2p-2p-Integralen in Abbildung 8.3 nicht auftreten, können bei Verwendung der Multipolentwicklung Ladungs-Überlappungseffekte durch einfache Modifikation des elektrostatischen Wechselwirkungstensors berücksichtigt werden. In diesem Fall wurde der $1/R$ -Term im elektrostatischen Wechselwirkungstensor (8.38), (8.39) durch

$$\frac{1}{R_{ab}^m} \rightarrow \left(\frac{1}{R_{ab}^{\beta ab} + (\alpha^{ab})^{\beta ab}} \right)^{m/\beta ab} \quad (8.50)$$

ersetzt. Diese Funktion entstand durch Vereinfachung der Funktionen, die von Ohno [165] und Klopman [166] zur Modellierung von p-p- π -Coulombintegralen verwendet wurden (vgl. auch [167], Kapitel 4.4.3):

$$\gamma_{ab}^{OK} = \left(\frac{1}{R_{ab}^{\beta} + \left(\frac{1}{2\gamma_{aa}} + \frac{1}{2\gamma_{bb}} \right)^{\beta}} \right)^{1/\beta} \quad \text{mit } \beta = 2. \quad (8.51)$$

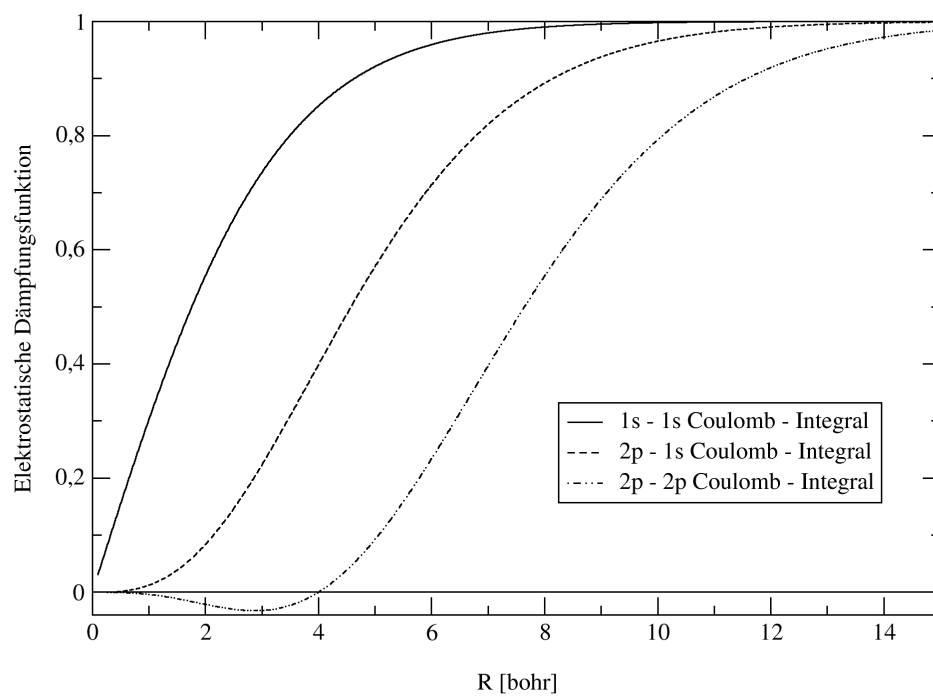


Abbildung 8.3: Elektrostatische Dämpfungsfunktionen für Slater-Coulombintegrale zwischen Slater-1s- und Slater-2p-Funktionen mit einem Exponenten von 1. Multipliziert man diese Dämpfungsfunktionen mit den entsprechenden elektrostatischen Multipol-Wechselwirkungsenergien der Multipolmomente der beteiligten Slater-Funktionen, erhält man das Coulomb-Integral.

Mit $R_{ab} \rightarrow 0$ geht (8.50) über in:

$$\frac{1}{(\alpha^{ab})^m}. \quad (8.52)$$

Bei großen R_{ab} dagegen wird der Term im Nenner mit α^{ab} vernachlässigbar und die Funktion geht wieder über in

$$\frac{1}{R_{ab}^m}. \quad (8.53)$$

Der Parameter β^{ab} beeinflusst, wie lange die gedämpfte Funktion der ungedämpften $1/(R^m)$ -Funktion folgt: Ist β^{ab} sehr groß, folgt die Funktion lange $1/(R^m)$, wie in Abbildung 8.4 erkennbar ist.

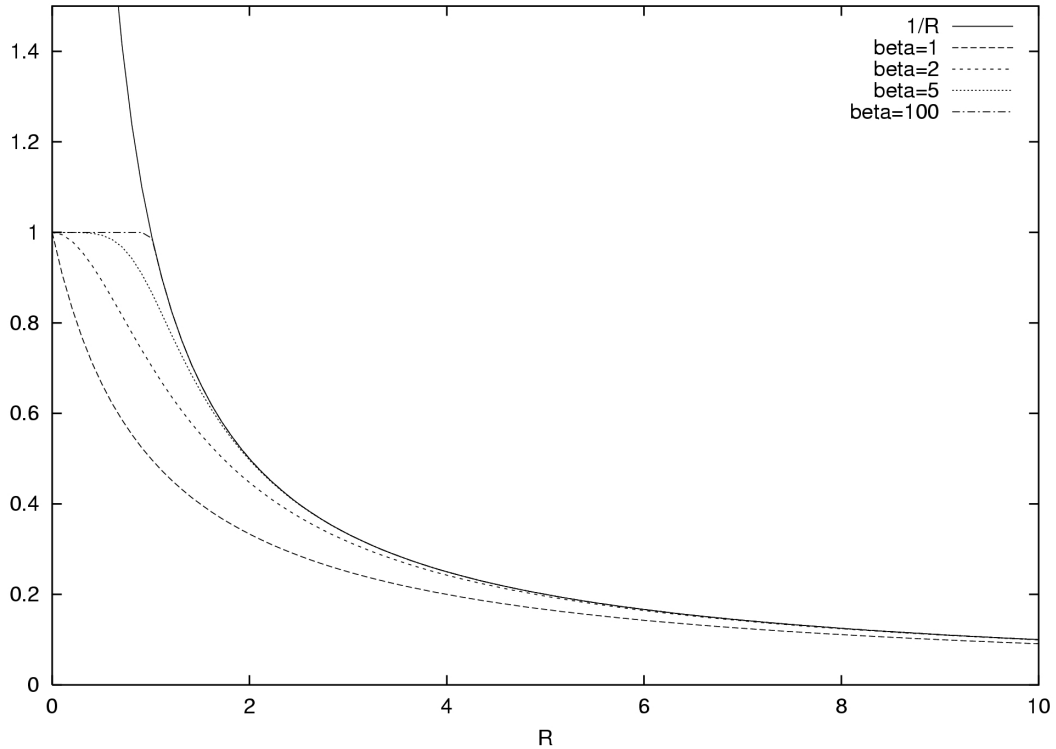


Abbildung 8.4: Funktion (8.50) mit $\alpha^{ab} = 1$ und $m = 1$ und unterschiedlichen Werten für β^{ab}

8.2.2 Modifikation des elektrostatischen Wechselwirkungstensors der Multipolentwicklung nach Thole

Thole [99, 168, 100] hat vorgeschlagen, bei einer herkömmlichen bipolaren Multipolentwicklung eines der beiden Punktmultipolmomente durch Faltung mit einer Verteilungsfunktion zu “verschmieren”. Dieses Verschmieren des einen der beiden Multipolmomente ist äquivalent zu einer Modifikation des elektrostatischen Wechselwirkungstensors, die unabhängig davon ist, welches der beiden Multipolmomente verschmiert wird [100]. Dieses Verfahren mag zur Berücksichtigung kleiner Überlappungseffekte geeignet sein, wie sie bei der intermolekularen Induktionswechselwirkung (wofür sie ursprünglich von Thole entworfen worden ist) und Dispersionswechselwirkung vorkommen. An dieser Stelle soll nicht weiter auf dieses Modell eingegangen werden. Stattdessen sei auf die oben zitierte Literatur verwiesen.

8.2.3 Aufspaltung des Coulomb-Operators in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Anteil

Statt den $1/R^n$ -Term in dem elektrostatischen Wechselwirkungstensor einer herkömmlichen Multipolentwicklung mit einer Dämpfungsfunktion zu multiplizieren oder den elektrostatischen Wechselwirkungstensor durch "Verschmieren" eines der beiden Multipolmomente zu modifizieren, lassen sich Ladungs-Überlappungseffekte auch berücksichtigen, indem man den Operator des elektrostatischen Wechselwirkungspotentials in dem nicht multipolentwickelten Ausdruck (8.1) für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie, wie von Gill [169] vorgeschlagen, in einen kurz- $S(\omega, r)$ und einen langreichweitigen Teil $L(\omega, r)$ aufteilt:

$$\frac{1}{r} = L(\omega, r) + S(\omega, r), \quad (8.54)$$

wobei

$$L(\omega, r) = \frac{\operatorname{erf}(\omega r)}{r} \quad \text{und} \quad (8.55)$$

$$S(\omega, r) = \frac{1 - \operatorname{erf}(\omega r)}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(\omega r)}{r} \quad (8.56)$$

ist. Der Vorteil dieser Aufteilung ist, daß sich in dem Integral (8.1) $L(\omega, r)$ gut multipolentwickeln läßt, weil sich der Parameter ω in der Regel so wählen läßt, daß eine solche Multipolentwicklung konvergiert. Bei großen intermolekularen Abständen geht diese Multipolentwicklung in die herkömmliche Multipolentwicklung von $\frac{1}{r}$ über, weil $L(\omega, r)$ bei großem r in $\frac{1}{r}$ übergeht. Über den verbleibenden kurzreichweitigen Anteil $S(\omega, r)$ muß integriert werden. Dieses Integral verschwindet jedoch schnell bei zunehmenden intermolekularen Abständen, weil $S(\omega, r)$ mit großem r gegen Null geht. Diese Aufspaltung umgeht also die Probleme der herkömmlichen Multipolentwicklung mit der Konvergenz und mit den Ladungs-Überlappungseffekten bei kurzen intermolekularen Abständen, indem in diesem Bereich das Integral über $S(\omega, r)$ den Hauptteil der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie übernimmt und nutzt die Effizienz der Multipolentwicklung von $L(\omega, r)$ im langreichweitigen Bereich, wobei das Integral über $S(\omega, r)$ in diesem Bereich vernachlässigbar ist.

Der Grund, weshalb hier ausgerechnet die Fehlerfunktion für die Aufteilung von $\frac{1}{r}$ in einen kurz- und einen langreichweitigen Anteil verwendet wird, ist, daß sich die Integration über $S(\omega, r)$ mit in Gaußfunktionen entwickelten Elektronendichten besonders einfach gestaltet.

8.2.3.1 Integration über den kurzreichweitigen Anteil

Das Integral über den kurzreichweitigen Anteil (8.56) für zwei ladungsnormierte Gauß-1s-Funktionen lautet [170]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\zeta\eta}{\pi^2}\right)^{3/2} \iint \exp\left(-\zeta |\mathbf{r}_a^A - \mathbf{R}_A|^2\right) \frac{\operatorname{erfc}(\omega |\mathbf{r}_b^B - \mathbf{r}_a^A|)}{|\mathbf{r}_b^B - \mathbf{r}_a^A|} \exp\left(-\eta |\mathbf{r}_b^B - \mathbf{R}_B|^2\right) d\mathbf{r}_a^A d\mathbf{r}_b^B = \\ \frac{1}{R} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\zeta} + \frac{1}{\eta}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\zeta} + \frac{1}{\eta} + \frac{1}{\omega^2}}}\right) \right] \end{aligned} \quad (8.57)$$

mit

$\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$: Zentren der Gaußfunktionen und
 $R = |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|$.

Die entsprechenden Integrale für Gaußfunktionen mit höheren Quantenzahlen lassen sich aus diesem Ausdruck mit Hilfe der Rekursionsformeln für herkömmliche Integrale über Gaußfunktionen bestimmen, wie sie z.B. in dem Übersichtsartikel [171] zu finden sind.

Das Kernanziehungsintegral für eine ladungsnormierte Gauß-1s-Funktion am Zentrum A und einen Kern der Ladung Z_B am Zentrum B ist entsprechend:

$$\left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{3/2} Z_B \int \exp\left(-\zeta |\mathbf{r}_a^A - \mathbf{R}_A|^2\right) \frac{erfc|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_a^A|}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_a^A|} d\mathbf{r}_a^A = \frac{Z_B}{R} \left[erf\left(-\sqrt{\zeta}R\right) - erf\left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\zeta} + \frac{1}{\omega^2}}}\right) \right]. \quad (8.58)$$

Analoges gilt für das Kernanziehungsintegral einer ladungsnormierten Gauß-1s-Funktion am Zentrum B mit einem Kern der Ladung Z_A am Zentrum A .

8.2.3.2 Reihenentwicklung des langreichweitigen Anteils in kartesische Momente

Die bizenrische Reihenentwicklung des langreichweitigen Anteils in kartesische Momente wurde bereits von Hetzer durchgeführt. Sie wird erhalten, wenn in den Gleichungen (8.11), (8.13) und (8.17)

$$C_i^R = \frac{1}{i!} \cdot (-1)^i \frac{(2i)!}{2^{2i} \cdot i!} \frac{1}{R^{2i+1}} \left(erf(\omega R) - \sum_{k=1}^i \frac{2^{2k} \cdot k!}{(2k)!} \frac{(\omega R)^{2k-1} \cdot e^{-(\omega R)^2}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (8.59)$$

verwendet wird [161].

8.2.3.3 Reihenentwicklung des langreichweitigen Anteils in Legendre-Polynome

In diesem Abschnitt soll der Vektor \mathbf{r} in dem langreichweitigen Anteil $L(\omega, r)$ aufgeteilt werden entsprechend:

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{d}, \quad (8.60)$$

$$r = \sqrt{R^2 + d^2 + 2 \cdot R \cdot d \cdot c} \quad \text{mit} \quad (8.61)$$

$$c = \cos(\angle \mathbf{R} \mathbf{d}), \quad (8.62)$$

wobei \mathbf{d} im Fall der einzentrigen Multipolentwicklung der negative Vektor vom Zentrum der Multipolentwicklung zu einem Punkt der Ladungsverteilung ist, deren Potential durch die Multipolentwicklung beschrieben werden soll. Im Fall der bizenrischen Multipolentwicklung ist \mathbf{d} dagegen durch $\mathbf{r}_{Bb} - \mathbf{r}_{Aa}$ in Abb. 8.1 gegeben. $L(\omega, r)$ läßt sich dann in eine Taylorreihe entwickeln entsprechend:

$$L(\omega, r) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k(\omega, R, c) \cdot d^k, \quad (8.63)$$

$$C_k(\omega, R, c) = \lim_{d \rightarrow 0} \left(\frac{1}{k!} \frac{d^k L(\omega, \sqrt{R^2 + d^2 + 2 \cdot R \cdot d \cdot c})}{d^k} \right). \quad (8.64)$$

Da die Legendre-Polynome $P_l(c)$ einen vollständigen orthogonalen Satz von Funktionen bilden, gilt unter Berücksichtigung der Normierung der Legendre-Polynome (G.13):

$$\begin{aligned} C_k(\omega, R, c) &= \sum_{l=0}^k P_l(c) \frac{2l+1}{2} \int_{c'=-1}^1 P_l(c') C_k(\omega, R, c') dc' \\ &= \sum_{l=0}^k C_{kl}(\omega, R) P_l(c). \end{aligned} \quad (8.65)$$

Setzt man dies in die obige Gleichung ein, erhält man:

$$L(\omega, r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k C_{kl}(\omega, R) \cdot d^k \cdot P_l(c). \quad (8.66)$$

$L(\omega, r)$ wird also in $d^k \cdot P_l(c)$ entwickelt mit den Entwicklungskoeffizienten

$$C_{kl}(\omega, R) = \frac{2l+1}{2} \int_{c=-1}^1 P_l(c) C_k(\omega, R, c) dc. \quad (8.67)$$

Die analytischen Ausdrücke der $C_{kl}(\omega, R)$ lassen sich mit dem Computer-Algebra-Programm MAPLE [172] anhand der Gleichungen (8.64) und (8.67) automatisch erzeugen. Durch Betrachten der so erhaltenen Ausdrücke der $C_{kl}(\omega, R)$ für unterschiedliche Quantenzahlen k und l gelangt man zu den Ausdrücken:

$$C_{kk}(\omega, R) = (-1)^k \frac{1}{R^{k+1}} \left(\operatorname{erf}(\omega R) - \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^k (\omega R)^{2i-1} \frac{2^i}{(2i-1)!!} \right), \quad (8.68)$$

$$C_{k(k-2)}(\omega, R) = (-1)^{k+1} \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}} \omega^3 (\omega^2 R)^{k-2} \frac{2^{k-1} (2k-3)}{1! (2k-1)!!}, \quad (8.69)$$

$$\begin{aligned} C_{k(k-4)}(\omega, R) &= (-1)^{k+1} \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}} \omega^5 (\omega^2 R)^{k-4} (2\omega^2 R^2 - (2k-5)) \\ &\quad \times \frac{2^{k-3} (2k-7)}{2! (2k-3)!!}, \end{aligned} \quad (8.70)$$

$$\begin{aligned} C_{k(k-6)}(\omega, R) &= (-1)^{k+1} \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}} \omega^7 (\omega^2 R)^{k-6} \\ &\quad \times (4\omega^4 R^4 - 4(2k-7)\omega^2 R^2 + (2k-7)(2k-9)) \\ &\quad \times \frac{2^{k-5} (2k-11)}{3! (2k-5)!!}. \end{aligned} \quad (8.71)$$

Alle Ausdrücke, bei denen die beiden Indizes von $C_{kl}(\omega, R, c)$ nicht beide gerade bzw. ungerade sind, sind Null. Aus den obigen Gleichungen erhält man durch Betrachten den allgemeinen Ausdruck für die $C_{kl}(\omega, R)$ mit $0, 1 \leq l \leq k-2$:

$$\begin{aligned} C_{kl}(\omega, R) &= (-1)^{k+1} \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}} \omega^{k-l+1} (\omega^2 R)^l \frac{2^{l+1} (2l+1)}{\left(\frac{k-l}{2}\right) (k+l+1)} \\ &\quad \times \sum_{j=0}^{\frac{1}{2}(k-l-2)} (-1)^{\frac{1}{2}(k-l-2)-j} \frac{2^j (\omega R)^{2j}}{j! \left[\frac{1}{2}(k-l-2)-j\right]! (2l+1+2j)!!}. \end{aligned} \quad (8.72)$$

Die Formel für den verbleibenden Fall $l = k$ ist mit Gleichung (8.68) gegeben. Diese Formel wurde wieder mit Hilfe von Maple systematisch für alle möglichen Werte von (k, l) bis 8 überprüft - was natürlich keinen allgemeinen Beweis für ihre Richtigkeit jenseits dieses Bereiches darstellt, für die hier verfolgten numerischen Zwecke jedoch mehr als ausreicht.

8.2.3.4 Berechnung des Potentials des langreichweitigen Anteils

Entsprechend Gleichung (8.66) gilt für den langreichweitigen Anteil des aufgespaltenen Coulomb-Operators die Entwicklung:

$$\frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k (-1)^k C_{kl}(\omega, R) P_l(c) r^k, \quad (8.73)$$

wobei c entsprechend (8.62) definiert ist und der Faktor $(-1)^k$ mit der Tatsache zu begründen ist, daß hier der "Abweichungsvektor" nicht addiert, sondern subtrahiert wird. Entwickelt man nun $P_l(c)$ gemäß (G.28), erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k (-1)^k C_{kl}(\omega, R) r^k \\ &\quad \times \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_{l(-m)}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2), \end{aligned} \quad (8.74)$$

wobei R, θ_1, ϕ_1 die Polarkoordinaten von \mathbf{R} und r, θ_2, ϕ_2 die Polarkoordinaten von \mathbf{r} sind. Verwendet man nun (G.23) und (G.24), erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k C_{kl}(\omega, R) \\ &\quad \times \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^l (-1)^{k+m} Y_{l(-m)}(\theta_1, \phi_1) r^{k-l} R_{lm}(r, \theta_2, \phi_2). \end{aligned} \quad (8.75)$$

Führt man eine Integration dieses Ausdruckes über eine Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ durch, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k C_{kl}(\omega, R) \\ &\quad \times \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^l (-1)^{k+m} Y_{l(-m)}(\theta_1, \phi_1) \\ &\quad \times \left[\int d\tau \rho(\mathbf{r}) r^{k-l} R_{lm}(r, \theta_2, \phi_2) \right]. \end{aligned} \quad (8.76)$$

Das Integral in den eckigen Klammern ist das verallgemeinerte Multipolmoment. Um die entsprechende Entwicklung in reelle Komponenten zu erhalten, wendet man (G.22) auf (8.75) an und erhält:

$$\begin{aligned} \frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k (-1)^k C_{kl}(\omega, R) \\ &\quad \times \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{\kappa} Y_{l\kappa}(\theta_1, \phi_1) r^{k-l} R_{l\kappa}(r, \theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (8.77)$$

bzw. nach Integration über $\rho(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k (-1)^k C_{kl}(\omega, R) \\ &\times \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{\kappa} Y_{l\kappa}(\theta_1, \phi_1) \\ &\times \left[\int d\tau \rho(\mathbf{r}) r^{k-l} R_{l\kappa}(r, \theta_2, \phi_2) \right]. \end{aligned} \quad (8.78)$$

8.2.3.5 Berechnung der Zweizentren-Entwicklung des langreichweitigen Anteils

Abb. (8.1) zeigt die Einzelvektoren bei der Zweizentren-Entwicklung. Für den Abstandsvektor \mathbf{r} zwischen den Punkten a und b gilt:

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{d} \quad \text{mit} \quad \mathbf{d} = \mathbf{a} - \mathbf{b}. \quad (8.79)$$

Die Entwicklung des langreichweitigen Anteils kann somit zunächst analog zu (8.73) vorgenommen werden:

$$\frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{d}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{d}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0,1,+=2}^k (-1)^k C_{kl}(\omega, R) d^k P_l(c). \quad (8.80)$$

In diesem Ausdruck muß $d^k P_l(c)$ noch durch die Beträge und Polarwinkel der Vektoren \mathbf{a}, \mathbf{b} und \mathbf{R} ausgedrückt werden. Hierzu teilt man zunächst den Ausdruck $d^k P_l(c)$ auf:

$$\frac{erf(\omega |\mathbf{R} - \mathbf{d}|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{d}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0,1,+=2}^k (-1)^k C_{kl}(\omega, R) (d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c). \quad (8.81)$$

Hierbei bedeutet $\sum_{l=0,1,+=2}^k$, daß die Summation in Schritten von 2 bis k erfolgt, und zwar für gerade k ab 0 und für ungerade k ab 1. Diese Summationsweise kommt dadurch zustande, daß $C_{kl}(\omega, R)$ nur dann ungleich Null ist, wenn $k-l$ gerade ist. Im Folgenden werden zunächst die Ausdrücke $(d^2)^{\frac{k-l}{2}}$ und $d^l P_l(c)$ getrennt entwickelt.

8.2.3.5.1 Entwicklung von $(d^2)^{\frac{k-l}{2}}$ Wegen $\mathbf{d} = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ gilt für d^2 :

$$d^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cdot c_{ba} \quad \text{mit} \quad c_{ba} = \cos(\angle \mathbf{BA}). \quad (8.82)$$

Nach der polynomischen Formel gilt ([173] S. 11):

$$(a_1 + a_2 + \dots + a_n)^k = \sum_{k_1+k_2+\dots+k_n=k} \frac{k!}{k_1!k_2!\dots k_n!} a_1^{k_1} a_2^{k_2} \dots a_n^{k_n} \quad (8.83)$$

bzw. für drei Summanden:

$$(a_1 + a_2 + a_3)^k = \sum_{k_1=0}^k \sum_{k_2=0}^{k-k_1} \frac{k!}{k_1!k_2!(k-k_1-k_2)!} a_1^{k_1} a_2^{k_2} a_3^{k-k_1-k_2}. \quad (8.84)$$

Die $\frac{k-l}{2}$ -te Potenz von (8.82) ist damit:

$$(d^2)^{\frac{k-l}{2}} = \sum_{k_1=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{k_2=0}^{\frac{k-l}{2}-k_1} \frac{(-2)^{k_1} \left(\frac{k-l}{2}\right)!}{k_1! k_2! \left(\frac{k-l}{2} - k_1 - k_2\right)!} a^{2k_2+k_1} b^{k-l-k_1-2k_2} c_{ba}^{k_1}. \quad (8.85)$$

Laut [174], Formel 8.922.1 und 8.922.2 gilt:

$$c_{ba}^{k_1} = \sum_{l_{ba}=0,1,+=2}^{k_1} (2l_{ba} + 1) \frac{k_1!}{(k_1 - l_{ba})!! (k_1 + l_{ba} + 1)!!} P_{l_{ba}}(c_{ba}), \quad (8.86)$$

wobei die $P_{l_{ba}}$ Legendre-Polynome sind. Setzt man dies ein, erhält man:

$$(d^2)^{\frac{k-l}{2}} = \sum_{k_1=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{k_2=0}^{\frac{k-l}{2}-k_1} \frac{(-2)^{k_1} \left(\frac{k-l}{2}\right)!}{k_2! \left(\frac{k-l}{2} - k_1 - k_2\right)!} a^{2k_2+k_1} b^{k-l-k_1-2k_2} \cdot \sum_{l_{ba}=0,1,+=2}^{k_1} \frac{(2l_{ba} + 1)}{(k_1 - l_{ba})!! (k_1 + l_{ba} + 1)!!} P_{l_{ba}}(c_{ba}). \quad (8.87)$$

Die Notation der Summation $\sum_{l_{ba}=0,1,+=2}^{k_1}$ wurde bei Formel (8.81) erläutert. Hier läßt sich nun das Additionstheorem der Legendre-Polynome (G.29) verwenden:

$$(d^2)^{\frac{k-l}{2}} = \sum_{k_1=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{k_2=0}^{\frac{k-l}{2}-k_1} \frac{(-2)^{k_1} \left(\frac{k-l}{2}\right)!}{k_2! \left(\frac{k-l}{2} - k_1 - k_2\right)!} a^{2k_2+k_1} b^{k-l-k_1-2k_2} \cdot \sum_{l_{ba}=0,1,+=2}^{k_1} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} \frac{(2l_{ba} + 1)}{(k_1 - l_{ba})!! (k_1 + l_{ba} + 1)!!} C_{l_{ba}m_{ba}}^*(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_{ba}m_{ba}}(\hat{\mathbf{b}}). \quad (8.88)$$

Zur weiteren Verwendung dieser Formel lassen sich noch einige Vereinfachungen vornehmen. Vertauscht man die gegenseitige Abfolge der Summationen über k_1 und l_{ba} und substituiert $k_2'' = 2k_2 + k_1$, erhält man:

$$(d^2)^{\frac{k-l}{2}} = \sum_{l_{ba}=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} C_{l_{ba}m_{ba}}^*(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_{ba}m_{ba}}(\hat{\mathbf{b}}) \sum_{k_1=l_{ba},+=2}^{\leq \frac{k-l}{2}} \sum_{k_2''=k_1,+=2}^{k-l-k_1} a^{k_2''} b^{k-l-k_2''} \frac{2l_{ba} + 1}{(k_1 - l_{ba})!! (k_1 + l_{ba} + 1)!!} \frac{(-2)^{k_1} \left(\frac{k-l}{2}\right)!}{\left(\frac{k_2''-k_1}{2}\right)! \left(\frac{k-l}{2} - \frac{k_1}{2} - \frac{k_2''}{2}\right)!}. \quad (8.89)$$

Die Notation $\sum_{k_1=l_{ba},+=2}^{\leq \frac{k-l}{2}}$ bedeutet, daß die Summation bei l_{ba} beginnt und in Schritten von 2 bis zu dem größtmöglichen Wert läuft, der kleiner oder gleich $\frac{k-l}{2}$ ist. Schließlich ergibt eine Vertauschung der gegenseitigen Abfolge der Summationen über k_1 und k_2'' und eine Vereinfachung des letzten Bruches:

$$(d^2)^{\frac{k-l}{2}} = \sum_{l_{ba}=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} C_{l_{ba}m_{ba}}^*(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_{ba}m_{ba}}(\hat{\mathbf{b}}) \sum_{k_2''=l_{ba},+=2}^{k-l-l_{ba}} a^{k_2''} b^{k-l-k_2''} \sum_{k_1=l_{ba},+=2}^{\leq \min(k_2'', \frac{k-l}{2}, k-l-k_2'')} \frac{(-1)^{k_1} (2l_{ba} + 1)}{(k_1 - l_{ba})!! (k_1 + l_{ba} + 1)!!} \frac{(k-l)!!}{(k_2'' - k_1)!! (k-l-k_1-k_2'')!!}. \quad (8.90)$$

Kürzt man nun wie folgt ab:

$$K_{\left(\frac{k-l}{2}\right)l_{ba}k_2''} = \sum_{k_1=l_{ba}, +=2}^{\leq \min(k_2'', \frac{k-l}{2}, k-l-k_2'')} \frac{(-1)^{k_1} (2l_{ba} + 1)}{(k_1 - l_{ba})!! (k_1 + l_{ba} + 1)!!} \times \frac{(k-l)!!}{(k_2'' - k_1)!! (k-l-k_1-k_2'')!!}, \quad (8.91)$$

verbleibt:

$$(d^2)^{\frac{k-l}{2}} = \sum_{l_{ba}=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} \sum_{k_2''=l_{ba}, +=2}^{k-l-l_{ba}} K_{\left(\frac{k-l}{2}\right)l_{ba}k_2''} a^{k_2''} b^{k-l-k_2''} C_{l_{ba}m_{ba}}^*(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_{ba}m_{ba}}(\hat{\mathbf{b}}). \quad (8.92)$$

8.2.3.5.2 Entwicklung von $d^l P_l(c)$ Entsprechend (G.29) gilt:

$$P_l(c) = \sum_{m=-l}^l (-1)^m C_{l(-m)}(\widehat{\mathbf{a} - \mathbf{b}}) C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}). \quad (8.93)$$

Wegen $d^l = |\mathbf{a} - \mathbf{b}|^l$ folgt mit (G.24):

$$d^l P_l(c) = \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l(-m)}(\mathbf{a} - \mathbf{b}) C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}). \quad (8.94)$$

Mit (8.27) folgt dann:

$$d^l P_l(c) = \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \delta_{(l_1+l_2)l} (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} a^{l_1} b^{l_2} C_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{b}}) C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}). \quad (8.95)$$

Die Summe über l_2 läßt sich eliminieren, denn wegen $\delta_{(l_1+l_2)l}$ ist $l_2 = l - l_1$. Ferner läßt sich wegen $m = -m_1 - m_2$, $|m| \leq l$ die Summe über m_2 in eine Summe über m umwandeln mit $m_2 = -m - m_1$:

$$d^l P_l(c) = \sum_{m=-l}^l \sum_{l_1, m_1} (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2l_1)!(2l-2l_1)!}} \begin{pmatrix} l_1 & l-l_1 & l \\ m_1 & -m-m_1 & m \end{pmatrix} a^{l_1} b^{l-l_1} C_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{a}}) C_{(l-l_1)(-m-m_1)}(\hat{\mathbf{b}}) C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}). \quad (8.96)$$

8.2.3.5.3 Bestimmung des Ausdruckes für $(d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c)$ Multipliziert man (8.92) mit (8.96) und projiziert man auf das Produkt

$$\frac{|C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}})\rangle \langle C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}})|}{\langle C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}}) | C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}}) \rangle} = \frac{2l_4 + 1}{4\pi} |C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}})\rangle \langle C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}})| \quad (8.97)$$

sowie

$$\frac{|C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}})\rangle \langle C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}})|}{\langle C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}}) | C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}}) \rangle} = \frac{2l_5 + 1}{4\pi} |C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}})\rangle \langle C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}})|, \quad (8.98)$$

folgt:

$$\begin{aligned}
(d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c) &= \sum_{l_4, m_4} \sum_{l_5, m_5} C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}}) \\
&\times \sum_{m=-l}^l \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_{ba}=0}^{\frac{k-l}{2}} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} \sum_{k_2''=l_{ba}, +=2}^{k-l-l_{ba}} (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2l_1)!(2l-2l_1)!}} \\
&\times \begin{pmatrix} l_1 & l-l_1 & l \\ m_1 & -m-m_1 & m \end{pmatrix} K_{(\frac{k-l}{2})l_{ba}k_2''} a^{l_1+k_2''} b^{k-l_1-k_2''} \\
&\times \frac{2l_4+1}{4\pi} (-1)^{m_4+m_{ba}} \\
&\times \left\{ \iint d\theta \sin(\theta) d\phi C_{l_{ba}(-m_{ba})}(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_4(-m_4)}(\hat{\mathbf{a}}) \right\} \\
&\times \frac{2l_5+1}{4\pi} (-1)^{m_5} \\
&\times \left\{ \iint d\theta \sin(\theta) d\phi C_{l_{ba} m_{ba}}(\hat{\mathbf{b}}) C_{(l-l_1)(-m-m_1)}(\hat{\mathbf{b}}) C_{l_5(-m_5)}(\hat{\mathbf{b}}) \right\} \\
&\times C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}). \tag{8.99}
\end{aligned}$$

Hierbei wurden alle komplex konjugierten renormierten Kugelflächenfunktionen in die entsprechenden nicht komplex konjugierten Funktionen umgewandelt. Laut [175], Anhang 4 gilt:

$$\begin{aligned}
\iint d\theta \sin(\theta) d\phi C_{l_1 m_1}(\theta, \phi) C_{l_2 m_2}(\theta, \phi) C_{l_3 m_3}(\theta, \phi) &= \\
4\pi \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.100}
\end{aligned}$$

Setzt man dies ein und vertauscht die Abfolge der Summationen über l_{ba} und k_2'' , erhält man:

$$\begin{aligned}
(d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c) &= \sum_{l_4, m_4} \sum_{l_5, m_5} \sum_{m=-l}^l C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}}) C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \\
&\times \sum_{l_1, m_1} \sum_{k_2''=0, +=1}^{k-l} \sum_{l_{ba}=\frac{1}{2}(1-(-1)^{k_2''}), +=2}^{\leq \min(k_2'', \frac{k-l}{2})} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} \\
&(-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2l_1)!(2l-2l_1)!}} \begin{pmatrix} l_1 & l-l_1 & l \\ m_1 & -m-m_1 & m \end{pmatrix} \\
&\times K_{(\frac{k-l}{2})l_{ba}k_2''} a^{l_1+k_2''} b^{k-l_1-k_2''} \\
&\times (-1)^{m_4+m_{ba}} (2l_4+1) \\
&\times \begin{pmatrix} l_{ba} & l_1 & l_4 \\ -m_{ba} & m_1 & -m_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{ba} & l_1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\times (-1)^{m_5} (2l_5+1) \\
&\times \begin{pmatrix} l_{ba} & l-l_1 & l_5 \\ m_{ba} & -m-m_1 & -m_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{ba} & l-l_1 & l_5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.101}
\end{aligned}$$

Substituiert man nun $k_3 = k_2'' + l_1$, folgt:

$$\begin{aligned}
(d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c) &= \sum_{l_4, m_4} \sum_{l_5, m_5} \sum_{m=-l}^l C_{l_4 m_4}(\hat{\mathbf{a}}) C_{l_5 m_5}(\hat{\mathbf{b}}) C_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \\
&\times \sum_{l_1, m_1} \sum_{k_3=l_1, +=1}^{k-l+l_1} \sum_{l_{ba}=\frac{1}{2}(1-(-1)^{k_3-l_1}), +=2}^{\leq \min(k_3-l_1, \frac{k-l}{2})} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} \\
&(-1)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2l_1)!(2l-2l_1)!}} \begin{pmatrix} l_1 & l-l_1 & l \\ m_1 & -m-m_1 & m \end{pmatrix} \\
&\times K_{(\frac{k-l}{2})l_{ba}(k_3-l_1)} a^{k_3} b^{k-k_3} \\
&\times (-1)^{m_4+m_{ba}} (2l_4+1) \\
&\times \begin{pmatrix} l_{ba} & l_1 & l_4 \\ -m_{ba} & m_1 & -m_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{ba} & l_1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\times (-1)^{m_5} (2l_5+1) \\
&\times \begin{pmatrix} l_{ba} & l-l_1 & l_5 \\ m_{ba} & -m-m_1 & -m_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{ba} & l-l_1 & l_5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.102)
\end{aligned}$$

Aus den Wigner-3j-Symbolen sieht man, daß $m_4 = -m_{ba} + m_1$ und $m_5 = m_{ba} - m - m_1$ sein muß. Addiert man diese Gleichungen, erhält man $m_4 + m_5 = -m$ oder $m = -m_4 - m_5$. Substituiert man dies in der obigen Beziehung, verschwindet die Summation über m . Vertauscht man zudem die Abfolge der Summationen über l_4, l_5 und über k_3 , erhält man:

$$\begin{aligned}
(d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c) &= \sum_{l_4, m_4} \sum_{l_5, m_5} \sum_{k_3=0}^k a^{k_3-l_4} R_{l_4 m_4}(\mathbf{a}) b^{k-k_3-l_5} R_{l_5 m_5}(\mathbf{b}) C_{l(-m_4-m_5)}(\hat{\mathbf{R}}) \\
&\times I_{klk_3l_4m_4l_5m_5} \quad (8.103)
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
I_{klk_3l_4m_4l_5m_5} &= \sum_{l_1=0}^{\min(k_3, l)} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{l_{ba}=\frac{1}{2}(1-(-1)^{k_3-l_1}), +=2}^{\leq \min(k_3-l_1, \frac{k-l}{2})} \sum_{m_{ba}=-l_{ba}}^{l_{ba}} K_{(\frac{k-l}{2})l_{ba}(k_3-l_1)} (-1)^{l_1} \\
&\times \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2l_1)!(2l-2l_1)!}} \begin{pmatrix} l_1 & l-l_1 & l \\ m_1 & m_4+m_5-m_1 & -m_4-m_5 \end{pmatrix} \\
&\times (-1)^{m_4+m_{ba}} (2l_4+1) \\
&\times \begin{pmatrix} l_{ba} & l_1 & l_4 \\ -m_{ba} & m_1 & -m_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{ba} & l_1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\times (-1)^{m_5} (2l_5+1) \\
&\times \begin{pmatrix} l_{ba} & l-l_1 & l_5 \\ m_{ba} & m_4+m_5-m_1 & -m_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{ba} & l-l_1 & l_5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.104)
\end{aligned}$$

Untersucht man in (8.103) die Summationsgrenzen, findet man, daß $l_{45} = l_4 + l_5$ in Schritten von 2 von l bis k läuft:

$$\begin{aligned}
 (d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c) &= \sum_{l_{45}=l, +=2}^k \sum_{\substack{l_4=\max(0, l_{45}-\frac{k+l}{2}) \\ l_5=l_{45}-l_4}}^{\min(l_{45}, \frac{k+l}{2})} \sum_{k_3=l_4, +=2}^{k-l_5} \underbrace{\sum_{m_4=-l_4}^{l_4} \sum_{m_5=-l_5}^{l_5}}_{|m_4+m_5|\leq l} \\
 &\quad a^{k_3-l_4} R_{l_4 m_4}(\mathbf{a}) b^{k-k_3-l_5} R_{l_5 m_5}(\mathbf{b}) C_{l(-m_4-m_5)}(\hat{\mathbf{R}}) \\
 &\quad \times I_{klk_3 l_4 m_4 l_5 m_5}.
 \end{aligned} \tag{8.105}$$

Substituiert man nun $k'_3 = k_3 - l_4$ und bestimmt die Summationsgrenzen von m_4 und m_5 , ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 (d^2)^{\frac{k-l}{2}} d^l P_l(c) &= \sum_{l_{45}=l, +=2}^k \sum_{k'_3=0, +=2}^{k-l_{45}} \sum_{\substack{l_4=\max(0, l_{45}-\frac{k+l}{2}) \\ l_5=l_{45}-l_4}}^{\min(l_{45}, \frac{k+l}{2})} \\
 &\quad \times \sum_{\substack{m_4=\max(-l_4, -l-l_5) \\ m_5=\max(-l-m_4, -l_5)}}^{\min(l_4, l+l_5)} \sum_{\substack{m_4=\max(-l_4, -l-l_5) \\ m_5=\max(-l-m_4, -l_5)}}^{\min(l-m_4, l_5)} a^{k'_3} R_{l_4 m_4}(\mathbf{a}) b^{k-l_{45}-k'_3} R_{l_5 m_5}(\mathbf{b}) \\
 &\quad \times C_{l(-m_4-m_5)}(\hat{\mathbf{R}}) I_{kl(k'_3+l_4) l_4 m_4 l_5 m_5}.
 \end{aligned} \tag{8.106}$$

Bei einer herkömmlichen Multipolentwicklung sind $2n + 1$ nichtäquivalente Multipolmomente vom Rang n vorhanden, obwohl $(n+1)(n+2)/2$ nichtäquivalente kartesische Momente (8.10) bei der kartesischen Multipolentwicklung in Kapitel 8.1.1 vorhanden sind. Der Grund hierfür ist, daß für den Coulomboperator die Laplace-Gleichung gilt:

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = 0. \tag{8.107}$$

In Gleichung (8.8) zusammen mit (8.7) entfallen daher alle Terme, in denen der Laplace-Operator vorkommt, so daß $2n + 1$ irreduzible Multipolmomente übrig bleiben. Für $L(\omega, r)$ gilt die Laplace-Gleichung nicht, so daß hier $(n+1)(n+2)/2$ verallgemeinerte Multipolmomente vorhanden sind. Damit skaliert die hier beschriebene Multipolentwicklung von $L(\omega, r)$ ähnlich wie die in Kapitel 8.1.1 beschriebene kartesische Multipolentwicklung. Die Tatsache, daß hier die aufwendigen Ausdrücke (8.104) für die $I_{kl(k'_3+l_4) l_4 m_4 l_5 m_5}$ berechnet werden müssen, hat keinen Einfluß auf das Skalierungsverhalten, da diese Koeffizienten nur einmal berechnet und abgespeichert werden müssen. Einen negativen Einfluß auf die Rechenzeit bei dieser Multipolentwicklung könnte die Berechnung der $C_{kl}(\omega, R)$ nach (8.72) und (8.68) haben. Andererseits bietet diese Multipolentwicklung jedoch die Möglichkeit, die Probleme der herkömmlichen Multipolentwicklung mit dem Konvergenzverhalten und den Ladungs-Überlappungseffekten im Bereich mittel- und kurzreichweitiger intermolekularer Abstände zu umgehen. Zwar sind in diesem intermolekularen Abstandsbereich immer noch Integrale des kurzreichweitigen Anteils der Aufspaltung des Coulomb-Operators über wechselwirkende Ladungsdichteverteilungen zu berechnen, doch es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß in einer großen Simulationszelle einer Computersimulation eines Systems von Molekülen die meisten Molekülpaaire einen großen intermolekularen Abstand haben, bei dem nur noch die effizientere Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils berechnet werden muß.

Neben dieser Effizienzverbesserung ist ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens zur Aufspaltung des Coulomb-Operators, daß es die Möglichkeit bietet, die elektrostatische Wechselwirkungsenergie von Monomeren, deren Elektronendichten durch die in Kapitel 8.5 beschriebenen Dichtefits modelliert werden, durch Verwendung der "richtigen" Multipolmomente bei dem langreichweitigen Anteil stetig asymptotisch zu korrigieren, falls diese Dichtefitmodelle die Monomer-Multipole schlecht reproduzieren.

8.2.3.5.4 Durchführung der Zweizentren-Entwicklung am Beispiel der elektrostatischen Wechselwirkung zweier Gauß-1s-Funktionen In diesem Kapitel soll die Aufteilung des Coulomb-Operators in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Anteil und die Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils am Beispiel der elektrostatischen Wechselwirkung zweier Gauß-1s-Funktionen

$$\gamma(\alpha, r) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha r^2) \quad (8.108)$$

veranschaulicht werden. Entwickelt man eine Gauß-1s-Funktion durch eine Multipolentwicklung an deren Zentrum, ist lediglich der Ladungsterm ($l = 0, m = 0$) nicht Null. Dies hat zur Folge, daß von 8.80 lediglich der Term mit $l = 0$ nicht verschwindet (vgl. Gleichung (G.29)). Weil $P_0(c) = 1$ ist, bleibt von 8.80 übrig:

$$\sum_{k=0,+=2}^{\infty} (-1)^k C_{k0}(\omega, R) d^k.$$

Damit ist noch die Zweizentren-Entwicklung von d^k durchzuführen. Hierzu läßt sich (8.92) verwenden, wobei in dieser Gleichung $l = 0$ und $l_{ba} = 0$ sein muß, weil nur die Terme mit den renormalisierten Kugelflächenfunktionen C_{00} übrig bleiben dürfen. Weil $C_{00} = 1$ ist, bleibt von der Entwicklung von d^k aus (8.92) der Ausdruck

$$\sum_{k_2''=0,+=2}^k K_{(k/2)0k_2''} a^{k_2''} b^{k-k_2''}$$

übrig. Das Integral des langreichweitigen Anteils des Coulomboperators mit zwei Gauß-1s-Funktionen (8.108) $\gamma(\alpha, a)$ und $\gamma(\beta, b)$ läßt sich also schreiben als:

$$\int \gamma(\alpha, a) \frac{\text{erf}(\omega |\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|)}{|\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|} \gamma(\beta, b) d\mathbf{a} d\mathbf{b} = \sum_{k=0,+=2}^{\infty} C_{k0}(\omega, R) \sum_{k_2''=0,+=2}^k K_{(k/2)0k_2''} \langle a^{k_2''} \rangle \langle b^{k-k_2''} \rangle. \quad (8.109)$$

Hierbei ist

$$\langle a^n \rangle = \int a^n \gamma(\alpha, a) d\mathbf{a} \quad (8.110)$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} a^{n+2} e^{-\alpha a^2} da \quad (8.111)$$

und analog für $\langle b^n \rangle$. Verwendet man nun [176]

$$\int_0^{\infty} x^{2k} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2k-1)!! \sqrt{\pi}}{2^{k+1} \alpha^{k+1/2}} \quad (8.112)$$

(n in 8.111 ist geradzahlig), erhält man:

$$\langle a^n \rangle = \frac{(n+1)!!}{2^{n/2} \alpha^{n/2}} \quad (8.113)$$

und analog für $\langle b^n \rangle$. In Formel (8.109) seien die Terme mit einem bestimmten Wert für k mit L_k abgekürzt, also:

$$\int \gamma(\alpha, a) \frac{\text{erf}(\omega |\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|)}{|\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|} \gamma(\beta, b) d\mathbf{a} d\mathbf{b} = \sum_{k=0,+=2}^{\infty} L_k. \quad (8.114)$$

Die Ausdrücke für die L_k erhält man durch Vergleich dieser Formel mit (8.109) und Einsetzen der Werte für $K_{(k/2)0k_2''}$:

$$L_0 = C_{00}(\omega, R) = \frac{\text{erf}(\omega R)}{R}, \quad (8.115)$$

$$L_2 = C_{20}(\omega, R) (\langle a^2 \rangle + \langle b^2 \rangle), \quad (8.116)$$

$$L_4 = C_{40}(\omega, R) \left(\langle a^4 \rangle + \frac{10}{3} \langle a^2 \rangle \langle b^2 \rangle + \langle b^4 \rangle \right), \quad (8.117)$$

$$L_6 = C_{60}(\omega, R) (\langle a^6 \rangle + 7 \langle a^4 \rangle \langle b^2 \rangle + 7 \langle a^2 \rangle \langle b^4 \rangle + \langle b^6 \rangle), \quad (8.118)$$

$$L_8 = C_{80}(\omega, R) \left(\langle a^8 \rangle + 12 \langle a^6 \rangle \langle b^2 \rangle + \frac{126}{5} \langle a^4 \rangle \langle b^4 \rangle + 12 \langle a^2 \rangle \langle b^6 \rangle + \langle b^8 \rangle \right), \quad (8.119)$$

$$L_{10} = C_{10\ 0}(\omega, R) \left(\langle a^{10} \rangle + \frac{55}{3} \langle a^8 \rangle \langle b^2 \rangle + 66 \langle a^6 \rangle \langle b^4 \rangle + 66 \langle a^4 \rangle \langle b^6 \rangle + \frac{55}{3} \langle a^2 \rangle \langle b^8 \rangle + \langle b^{10} \rangle \right). \quad (8.120)$$

Die $C_{k0}(\omega, R)$ sind nach (8.68) und (8.72):

$$C_{00}(\omega, R) = \frac{\text{erf}(\omega R)}{R}, \quad (8.121)$$

$$C_{20}(\omega, R) = -\frac{2}{3} \omega^3 \frac{e^{-\omega^2 R^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (8.122)$$

$$C_{40}(\omega, R) = -\frac{1}{15} \omega^5 (2\omega^2 R^2 - 3) \frac{e^{-\omega^2 R^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (8.123)$$

$$C_{60}(\omega, R) = -\frac{1}{315} \omega^7 (4\omega^4 R^4 - 20\omega^2 R^2 + 15) \frac{e^{-\omega^2 R^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (8.124)$$

$$C_{80}(\omega, R) = -\frac{1}{11340} \omega^9 (8\omega^6 R^6 - 84\omega^4 R^4 + 210\omega^2 R^2 - 105) \frac{e^{-\omega^2 R^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (8.125)$$

$$C_{10\ 0}(\omega, R) = -\frac{1}{623700} \omega^{11} (16\omega^8 R^8 - 288\omega^6 R^6 + 1512\omega^4 R^4 - 2520\omega^2 R^2 + 945) \frac{e^{-\omega^2 R^2}}{\sqrt{\pi}}. \quad (8.126)$$

oder allgemein:

$$C_{k0}(\omega, R) = \omega^{k+1} \left(\sum_{j=0}^{k/2-1} G_{kj} \cdot (\omega R)^{2j} \right) \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}}, \quad k \geq 2 \quad (8.127)$$

mit

$$G_{kj} = (-1)^{k/2-j} \frac{2^{2j+2}}{k(k+1)(k/2-j-1)!(2j+1)!}. \quad (8.128)$$

Setzt man (8.113) und den entsprechenden Ausdruck für $\langle b^n \rangle$ in (8.115)-(8.120) ein, erhält man:

$$L_0 = C_{00}(\omega, R) = \frac{\text{erf}(\omega R)}{R}, \quad (8.129)$$

$$L_2 = C_{20}(\omega, R) \left(\frac{3}{2\alpha} + \frac{3}{2\beta} \right), \quad (8.130)$$

$$L_4 = C_{40}(\omega, R) \left(\frac{15}{4\alpha^2} + \frac{15}{2\alpha\beta} + \frac{15}{4\beta^2} \right), \quad (8.131)$$

$$L_6 = C_{60}(\omega, R) \left(\frac{105}{8\alpha^3} + \frac{315}{8\alpha^2\beta} + \frac{315}{8\alpha\beta^2} + \frac{105}{8\beta^3} \right), \quad (8.132)$$

$$L_8 = C_{80}(\omega, R) \left(\frac{945}{16\alpha^4} + \frac{945}{4\alpha^3\beta} + \frac{2835}{8\alpha^2\beta^2} + \frac{945}{4\alpha\beta^3} + \frac{945}{16\beta^4} \right), \quad (8.133)$$

$$L_{10} = C_{100}(\omega, R) \left(\frac{10395}{32\alpha^5} + \frac{51975}{32\alpha^4\beta} + \frac{51975}{16\alpha^3\beta^2} + \frac{51975}{16\alpha^2\beta^3} + \frac{51975}{32\alpha\beta^4} + \frac{10395}{32\beta^5} \right). \quad (8.134)$$

Dies sind die Einzelterme der Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils des gemäß (8.55), (8.56) aufgespaltenen Coulomb-Integrals für die elektrostatische Wechselwirkung zweier Gauß-1s-Funktionen. Für $\alpha = \beta = \eta$ vereinfachen sich diese Formeln zum allgemeinen Ausdruck

$$L_k = C_{k0}(\omega, R) \frac{(k+1)!!}{\eta^{k/2}} \quad (8.135)$$

oder

$$L_k = \frac{\omega^{k+1}}{\eta^{k/2}} \left(\sum_{j=0}^{k/2-1} H_{kj} \cdot (\omega R)^{2j} \right) \frac{\exp(-\omega^2 R^2)}{\sqrt{\pi}} \quad (8.136)$$

mit

$$H_{kj} = (-1)^{k/2-j} \cdot \frac{(k-1)! \cdot 2^{2j+2-k/2}}{(k/2)!(k/2-j-1)!(2j+1)!}. \quad (8.137)$$

Für das Integral über den kurzreichweitigen Anteil gilt nach (8.57):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\alpha\beta}{\pi^2} \right)^{3/2} \iint \exp(-\alpha a^2) \frac{\text{erfc}(\omega |\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|)}{|\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|} \exp(-\beta b^2) d\mathbf{a} d\mathbf{b} = \\ \frac{1}{R} \left[\text{erf} \left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}}} \right) - \text{erf} \left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\omega^2}}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.138)$$

Für das exakte Integral über die Gauß-1s-Funktionen gilt:

$$\left(\frac{\alpha\beta}{\pi^2} \right)^{3/2} \iint \exp(-\alpha a^2) \frac{1}{|\mathbf{R} - (\mathbf{a} - \mathbf{b})|} \exp(-\beta b^2) d\mathbf{a} d\mathbf{b} = \frac{1}{R} \text{erf} \left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}}} \right). \quad (8.139)$$

Betrachtet man die Terme (8.129)-(8.134) mit (8.121)-(8.126) näher, sieht man, daß L_0 mit $R \rightarrow \infty$ gegen $1/R$ geht, während die Terme ab L_2 exponentiell abfallen. Somit ist L_0 der eigentliche langreichweitige Term in dieser Entwicklung und wird im Folgenden dementsprechend

als “langreichweitiger” Anteil bezeichnet. Die exponentiell abfallenden Terme L_k mit $k \geq 2$ sind eigentlich kurzreichweitig, werden in dieser Arbeit aber zur Unterscheidung von (8.138) als “mittelreichweitiger” Anteil bezeichnet. Somit wird hier (8.138) übereinstimmend mit [161] als “kurzreichweitiger” Anteil bezeichnet. Abbildung 8.6 und 8.5 zeigen diese Einzelbeiträge für die Aufspaltungsparameter $\omega = 0.5$ und $\omega = 0.8$ für die elektrostatische Wechselwirkung zweier Gauß-1s-Funktionen mit den Exponenten 1 in Abhängigkeit vom Abstand der Zentren der Gauß-1s-Funktionen. Ein größerer Wert für ω bewirkt, daß der Coulomb-Operator bei der Multipolentwicklung von großen Abständen R her kommend erst später, d.h. erst bei kürzeren Abständen merklich durch die Fehlerfunktion “abgeschnitten” wird. Je kleiner ω und je größer die Exponenten der Gauß-1s-Funktionen sind, desto besser ist die Konvergenz der Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils. Abbildung 8.5 zeigt diese Multipolentwicklung für $\omega = 0.8$. Bei diesem Wert für ω konvergiert die langreichweitige Multipolentwicklung nicht, was man auch daran erkennt, daß hier die mittelreichweitigen Terme mit größerer Ordnung k höhere maximale absolute Abweichungen von der Nulllinie besitzen als diejenigen mit kleineren Werten für k . Damit reproduziert in diesem Fall die Summe des langreichweitigen, des mittelreichweitigen und des kurzreichweitigen Anteils nicht das exakte Integral der elektrostatischen Wechselwirkung der beiden Gauß-1s-Funktionen. Die Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils konvergiert gut bei $\omega = 0.5$, wie in Abbildung 8.6 gezeigt. Wie man sieht, werden hier die maximalen absoluten Abweichungen der mittelreichweitigen Terme von der Nulllinie mit steigender Ordnung k geringer. Die Summe des langreichweitigen, des mittelreichweitigen und des kurzreichweitigen Anteils reproduziert sehr gut das exakte Integral der elektrostatischen Wechselwirkung der beiden Gauß-1s-Funktionen. Es fällt allerdings auf, daß die herkömmliche Multipolentwicklung über einen größeren Bereich dem exakten Integral der elektrostatischen Wechselwirkung der beiden Gauß-1s-Funktionen folgt als der langreichweitige Anteil der Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils. Somit beschreibt auch die Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils für sich allein keinesfalls einen Teil der Ladungs-Überlappungseffekte, obwohl hier in dem mittelreichweitigen Anteil $\langle a^n \rangle$ - bzw. $\langle b^n \rangle$ -Erwartungswerte enthalten sind. Die Ladungs-Überlappungseffekte können damit letztlich nur durch das Integral über den kurzreichweitigen Anteil korrekt berücksichtigt werden. Der Vorteil dieser Aufspaltung des Coulomb-Operators und der Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils gegenüber der herkömmlichen Multipolentwicklung ist, daß hier nicht bei einem bestimmten Abstand zwischen zwei unterschiedlichen Beschreibungen der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie gewechselt werden muß, sondern daß hier ein für alle Abstände gültiges Modell vorliegt, wobei bei bestimmten Abständen bestimmte Terme vernachlässigbar werden. Bei großen Abständen werden der kurzreichweitige und der mittelreichweitige Anteil vernachlässigbar und $\text{erf}(\omega R)/R$ geht in $1/R$ über, so daß die Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils in die herkömmliche Multipolentwicklung übergeht. Wendet man die Aufspaltung des Coulomb-Operators und die Multipolentwicklung des langreichweitigen Anteils auf eine einzige Gauß-1s-Funktion an, ist dieses Verfahren rechenaufwendiger als die Berechnung des exakten Integrals der elektrostatischen Wechselwirkung. Ersparnisse im Rechenaufwand treten ein, wenn sich viele Gaußfunktionen an einem Zentrum befinden und man die langreichweitige Multipolentwicklung an den Multipolmomenten der Summe der Gaußfunktionen an diesem Zentrum vornimmt.

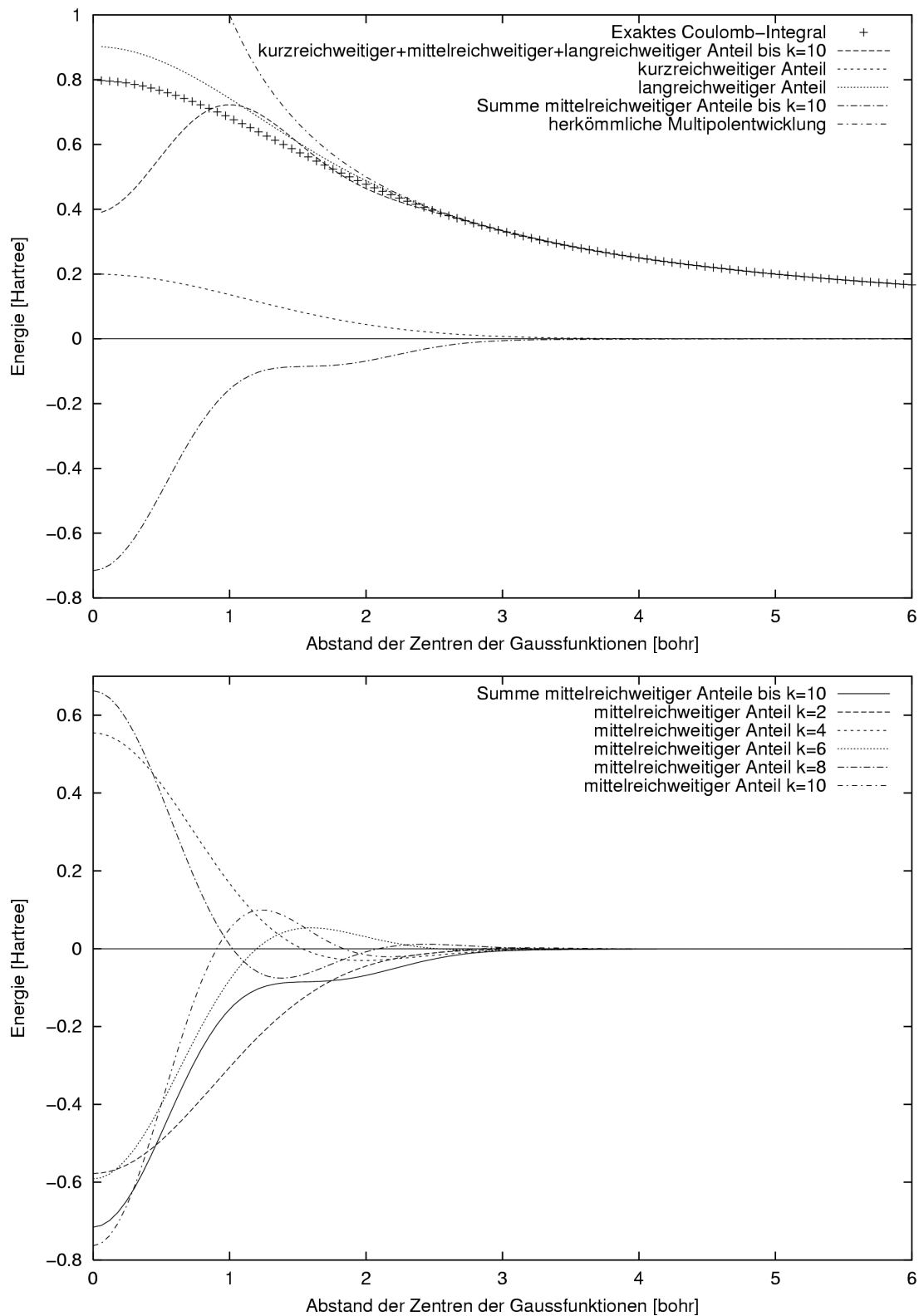


Abbildung 8.5: Aufteilung des Coulomb-Operators in einen kurz- und einen langreichweitigen Anteil (8.56), (8.55) mit $\omega = 0.8$ für die elektrostatische Wechselwirkung zweier Gauß-1s-Funktionen (8.109) mit den Exponenten $\alpha = \beta = 1$. Der langreichweitige Anteil dieser Aufspaltung wurde multipolentwickelt, was zu den Ausdrücken (8.129)-(8.134) führt. In dieser Abbildung wird (8.138) als kurzreichweitiger, (8.130)-(8.134) als mittelreichweitiger und (8.129) als langreichweitiger Anteil bezeichnet. Zum Vergleich wurde auch das exakte Zweizentren-Gauß-1s-Gauß-1s-Integral 8.139 aufgetragen.

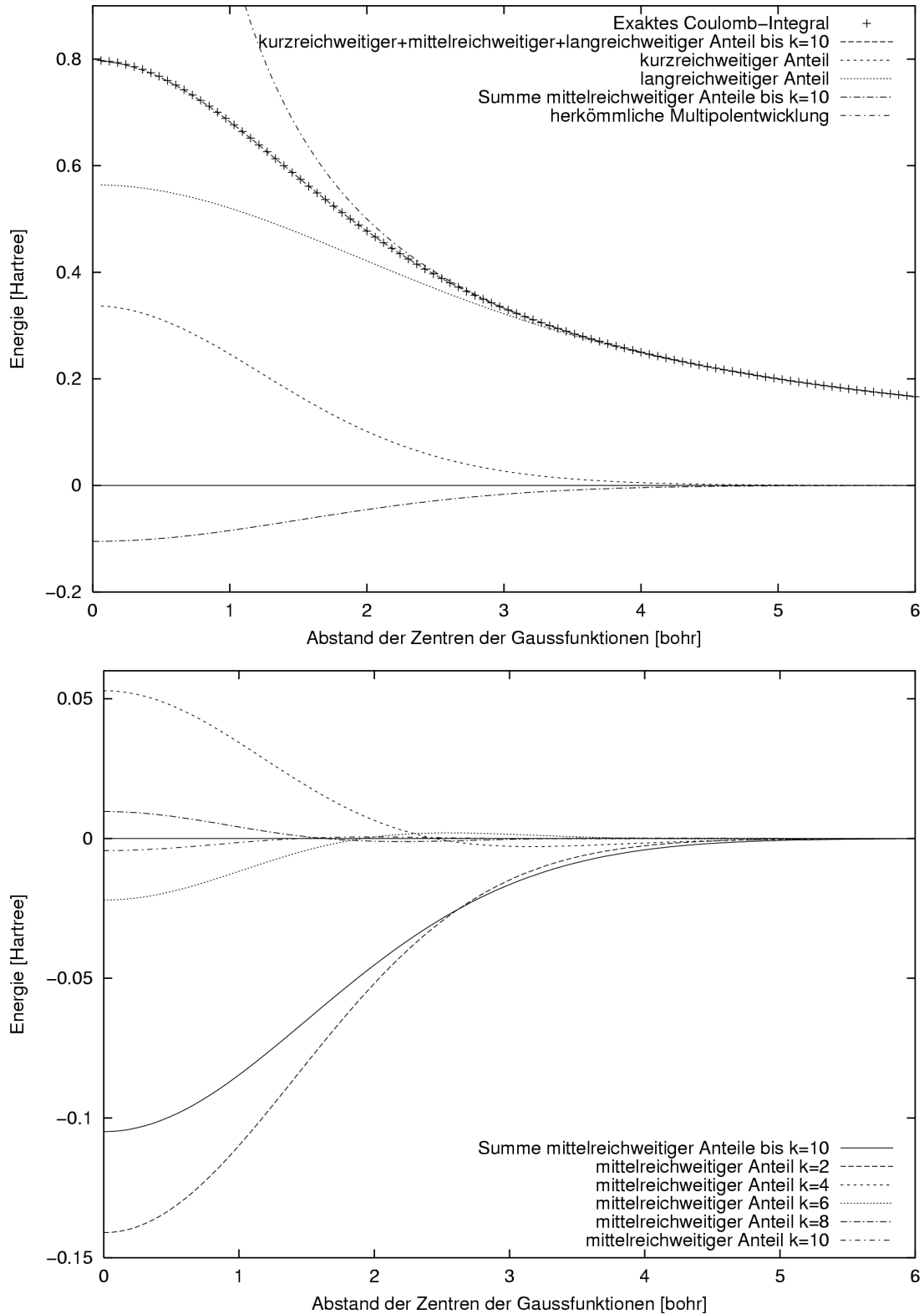


Abbildung 8.6: Aufteilung des Coulomb-Operators in einen kurz- und einen langreichweitigen Anteil (8.56), (8.55) mit $\omega = 0.5$ für die elektrostatische Wechselwirkung zweier Gauß-1s-Funktionen (8.109) mit den Exponenten $\alpha = \beta = 1$. Der langreichweitige Anteil dieser Aufspaltung wurde multipolentwickelt, was zu den Ausdrücken (8.129)-(8.134) führt. In dieser Abbildung wird (8.138) als kurzreichweitiger, (8.130)-(8.134) als mittelreichweitiger und (8.129) als langreichweitiger Anteil bezeichnet. Zum Vergleich wurde auch das exakte Zweizentren-Gauß-1s-Gauß-1s-Integral 8.139 aufgetragen.

8.3 Modellierung der elektrostatischen Wechselwirkung durch Anpassung von Funktionen an Slaterintegrale

Betrachtet man die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen mit Slater-1s-Ladungsverteilungen in Abhängigkeit vom Atom-Atom-Abstand (Abb. 8.7), fällt auf, daß diese Funktion stark einer Morsefunktion ähnelt. In der Tat läßt sich die Morsefunktion mit guter Genauigkeit an die über Slaterintegrale berechnete elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen den Slaterfunktions-Atomen anfitzen (Abb. 8.7). Nun ist die Morsefunktion ursprünglich nicht entworfen worden, um elektrostatische Wechselwirkungsenergien zwischen Atomen zu beschreiben, sondern um das Atom-Atom-Potential in zweiatomigen Molekülen so zu beschreiben, daß deren experimentell gemessene Schwingungsniveaus gut reproduziert werden. Zu diesem Zweck sind aber noch andere Funktionen entworfen worden [177, 178], die wie die Morsefunktion auch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Slaterfunktions-Atomen gut wiedergeben müßten. Einige Beispiele für solche Funktionen sind in diesem Kapitel angegeben und an elektrostatische Wechselwirkungsenergien zwischen Slaterfunktions-Atomen gefittet worden.

8.3.1 Morsepotential

Das Morsepotential [179] hat die Form:

$$V(R) = D [\exp(-2\alpha(R - R_m)) - 2 \exp(-\alpha(R - R_m))]. \quad (8.140)$$

Hier, wie auch bei den anderen in diesem Kapitel erwähnten Potentialen, bedeuten

D : Potentialtiefe

R_m : Minimumsabstand.

Bei $R = 0$ wird das Morsepotential zu:

$$V(0) = D \exp(\alpha R_m) [\exp(\alpha R_m) - 2]. \quad (8.141)$$

Dies ist nicht physikalisch, denn mit $R \rightarrow 0$ sollte das Potential gegen unendlich gehen. Ferner kann das Morsepotential das Verhalten von Atom-Atom-Potentialen in zweiatomigen Molekülen bei $R \rightarrow \infty$ nicht gut wiedergeben, da diese dort wie $1/R^n$ gehen. Das Morsepotential gibt jedoch mit guter Genauigkeit die v -Abhängigkeit der Schwingungsenergieniveaus zweiatomiger Moleküle wieder. So führt eine näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung für die Morsefunktion zu den Schwingungsenergieniveaus

$$E_v = -D - \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega_0}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (8.142)$$

8.3.2 Pöschl-Teller-Potential

Das Pöschl-Teller-Potential [180] hat die Form:

$$V(R) = D \left[\frac{\sinh\left(\frac{\alpha R_m}{2}\right)^4}{\sinh\left(\frac{\alpha R}{2}\right)^2} - \frac{\cosh\left(\frac{\alpha R_m}{2}\right)^4}{\cosh\left(\frac{\alpha R}{2}\right)^2} \right]. \quad (8.143)$$

Dieses Potential beschreibt das asymptotische Verhalten des Atom-Atom-Potentials eines zweiatomigen Moleküls mit $R \rightarrow \infty$ besser als das Morsepotential. Auch für $R \rightarrow 0$ ist das Verhalten des Pöschl-Teller-Potentials physikalischer als das des Morsepotentials. Das Pöschl-Teller-Potential geht nämlich mit $R \rightarrow 0$ mit $\sim \frac{1}{R^2}$ gegen unendlich. Die Unterschiede dieses Potentials zum Morsepotential werden vor allem bei kleinen Werten für α deutlich.

8.3.3 Rydbergpotential

Das Rydbergpotential [181] hat die Form:

$$V(R) = D \left(1 + \frac{b}{R_m} (R - R_m) \right) \exp \left(-\frac{b}{R_m} (R - R_m) \right). \quad (8.144)$$

Das Rydbergpotential hat bei $R = 0$ den endlichen Wert

$$V(0) = D (1 - b) e^b. \quad (8.145)$$

Das Rydbergpotential zeigt vor allem bei größeren Atom-Atom-Abständen geringere Abweichungen von den tatsächlichen Potentialen zweiatomiger Moleküle als das Morsepotential.

8.3.4 Varshni-III-Potential

Das Varshni-III-Potential [177] hat die Form:

$$V(R) = D \left[1 - \frac{R_m}{R} \exp(-\beta (R^2 - R_m^2)) \right]^2 - D. \quad (8.146)$$

Dieses Potential ist laut [178] das Dreiparameterpotential, das die besten Vibrationsniveaus liefert.

8.3.5 Fit der Potentiale an die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit Slater-1s-Ladungsverteilungen

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier neutraler Slater-1s-Atome, die beide die Kernladung Z und den Exponenten ζ haben, ist:

$$E_{elstat} = \frac{Z^2}{R} - 2Z^2 V(\zeta, R) + Z^2 C(\zeta, R), \quad (8.147)$$

wobei

$$V(\zeta, R) = \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \zeta R \right) \exp(-\zeta R) \right] \quad (8.148)$$

das Slater-1s-Kernanziehungsintegral ist und

$$C(\zeta, R) = \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{16} \zeta R + \frac{3}{16} \zeta^2 R^2 + \frac{1}{48} \zeta^3 R^3 \right) \exp(-\zeta R) \right] \quad (8.149)$$

das Slater-1s-Slater-1s-Zweizentren-Coulombintegral für zwei Slaterfunktionen mit gleichen Exponenten [182]. Somit ist der Ausdruck für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie:

$$E_{elstat} = \frac{Z^2}{48R} (48 + 15\zeta R - 9\zeta^2 R^2 - \zeta^3 R^3) \exp(-\zeta R) \quad (8.150)$$

oder:

$$E_{elstat} = \frac{Z^2}{R} \left(1 + \frac{5}{16} \zeta R - \frac{3}{16} \zeta^2 R^2 - \frac{1}{48} \zeta^3 R^3 \right) \exp(-\zeta R). \quad (8.151)$$

Die beiden Slater-Atome, an deren elektrostatische Wechselwirkungsenergie hier die oben beschriebenen Modellpotentiale gefittet werden, haben Kerne der Ladung 1 und Slater-Ladungsverteilungen der Ladung -1 sowie einen Slater-Exponenten von 1 und entsprechen damit Wasserstoffatomen.

Die Ergebnisse der Fits sind in Abb. 8.7 gezeigt. Für alle Fits war $D = 9.8053075 \cdot 10^{-03}$ Hartree und $R_m = 3.7449754$ bohr. Die gefitteten Parameter der einzelnen Potentiale sind:

Morse : $\alpha = 0.710219$

Pöschl-Teller : $\alpha = 0.698357$

Rydberg : $b = 3.73737$

Varshni-III : $\beta = 0.0561904$.

Man sieht, daß das Morse- und das Rydbergpotential sich am besten an die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit Slater-1s-Ladungsverteilungen fitten lassen, wobei das Pöschl-Teller-Potential eine ähnliche Qualität zeigt. Die stärkste Abweichung zeigt das Varshni-III-Potential, das für zweiatomige Moleküle die Schwingungsenergieniveaus am besten wiedergibt.

8.4 Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie durch orientierungsabhängige Morsefunktionen ohne oder mit Dämpfung

Dieser Fit geht aus von einer einzentrigen Multipolentwicklung des Wassermomers, die am Sauerstoff zentriert ist. Während des Fits kann Ladung vom Sauerstoff (Ausgangsladung 0) zu den beiden Wasserstoffatomen verschoben werden, wobei die Multipolmomente des Monomers durch Verwenden von (8.45) erhalten bleiben. Die so verschobene Ladungsmenge wird in dem Fit optimiert. Zusätzlich zu dieser Multipolentwicklung werden auf den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen anisotrope Atom-Atom-Morsewechselwirkungen addiert, welche die folgende Form haben:

$$E_{morse} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} D_{isotr}^{ab} \left([1 - \exp(-\alpha_{isotr}^{ab} \cdot (R_{ab} - \rho^{ab}(\Omega_{ab})))]^2 - 1 \right) \quad (8.152)$$

mit

$$\rho^{ab}(\Omega_{ab}) = \rho_{isotr}^{ab} + \sum_{l_a \kappa_a} \rho_{l_a \kappa_a}^a S_{l_a 0 l_a}^{\kappa_a 0}(\Omega_{ab}) + \sum_{l_b \kappa_b} \rho_{l_b \kappa_b}^b S_{0 l_b l_b}^{0 \kappa_b}(\Omega_{ab}). \quad (8.153)$$

Hier wurde die Anisotropie in die Morsefunktionen ähnlich wie bei dem Fit der Austauschwechselwirkungsenergien (9.1)-(9.3) durch Definition eines anisotropen Ausschlußvolumens eingeführt. Streng genommen wäre zusätzlich zu berücksichtigen, daß ebenfalls die "Tiefe" des Morsepotentials anisotrop sein kann, doch im Grenzfall nicht zu kleiner intermolekularer Abstände, wo das Morsepotential noch hinreichend von seinem Minimum entfernt ist, läßt sich hoffen, daß das anisotrope Ausschlußvolumen die Effekte der Anisotropie der Potentialtiefe ebenfalls in diesem Bereich beschreiben kann.

In diesem Fitmodell können darüber hinaus die Multipol-Multipol-Wechselwirkungsenergiebeiträge gedämpft werden, indem man in den elektrostatischen Wechselwirkungstensoren (8.38), (8.39) die $1/R^m$ -Terme entsprechend (8.50) ersetzt.

Eine Besonderheit des Fits der elektrostatischen Energiebeiträge ist, daß keine höheren Multipolmomente als Ladungen auf den Wasserstoffatomen platziert werden mußten. Dies befindet sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß Modell-Wassermoleküle mit durch

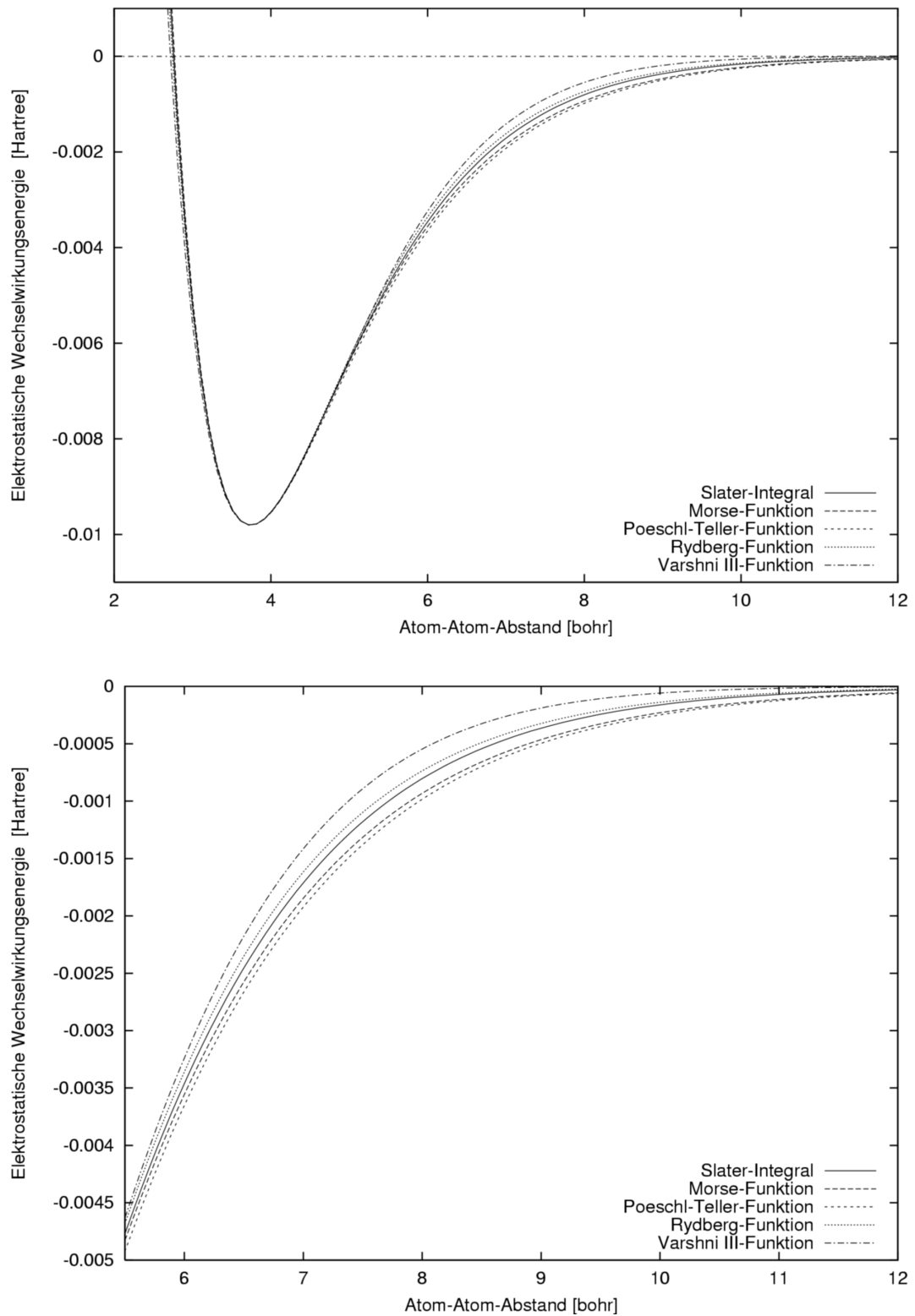


Abbildung 8.7: Fit der Funktionen von Morse, Pöschl-Teller, Rydberg und Varshni an die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit Slater-1s-Ladungsverteilungen mit Exponenten von 1. Beide Atome haben Kerne der Ladung 1 und Slater-Ladungsverteilungen der Ladung -1.

Linearkombinationen von Slaterfunktionen gefitteten Ladungsdichten bereits dann verhältnismäßig gute elektrostatische Wechselwirkungsenergien liefern, wenn sich an den Wasserstoffatomen lediglich s-Funktionen befinden.

Gefittet wurde der Energiebeitrag $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$, der Bestandteil beider Energiepartitionierungen P1 und P2 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1 ist.

Durchgeführt wurden ungedämpfte und gedämpfte Fits mit Multipolen bis zum Rang 2 (Quadrupol) bzw. bis zum Rang 3 (Oktupol), die am Sauerstoff platziert sind. Obwohl die elektrostatischen Wechselwirkungsenergien Nulldurchgänge aufweisen, wurde in allen Fällen ein prozentualer Fit gewählt, was natürlich nur dann möglich ist, wenn keine der berechneten elektrostatischen Energien den Wert Null hat. Die auf diese Weise erhaltenen Parameter findet man in Tabelle (D.2) für die ungedämpften Fits und in Tabelle (D.3) für die gedämpften Fits. Anhand der Korrelationsdiagramme zu den ungedämpften Fits in Abb. 8.8 und 8.9 sowie derer zu den gedämpften Fits in Abb. 8.10 und 8.11 läßt sich die Qualität der Fits an den Punkten auf der intermolekularen Potentialenergiefläche abschätzen, die bei der Optimierung der Fitparameter verwendet wurden. In diesen Diagrammen wurde im Bereich von -20 kJ/mol bis 20 kJ/mol eine lineare Skala gewählt, während außerhalb dieses Bereichs die Skala logarithmisch ist.

Die folgende Tabelle zeigt die mittleren prozentualen und absoluten Abweichungen der Fits und deren Standardabweichungen σ an den Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche, die zum Anpassen der Fitparameter verwendet wurden:

	mittl. Abw. [%]	σ [%]	mittl. Abw. [kJ/mol]	σ [kJ/mol]
ungedämpft Rang 2	4.100	8.194	0.4529	0.8958
ungedämpft Rang 3	3.341	5.912	0.4920	1.228
gedämpft Rang 2	3.978	8.156	0.4351	0.9033
gedämpft Rang 3	3.144	4.705	0.4977	1.227

Die mittleren absoluten prozentualen Abweichungen sind bei den Rang-3-Fits geringer als bei den Rang-2-Fits, während die mittleren absoluten Abweichungen bei den Rang-2-Fits geringer sind. Dies kann einerseits daran liegen, daß ein Fit mit prozentualer Gewichtung durchgeführt wurde, der Punkte in der Nähe von Nulldurchgängen besonders stark gewichtet. Andererseits könnte sich hier bemerkbar machen, daß die Multipolentwicklung bei kurzen Abständen divergiert, so daß durch den Rang-3-Fit zwar die langreichweitigen Wechselwirkungen besser beschrieben werden, dafür aber bei kurzen Abständen die Qualität schlechter ist als beim Rang-2-Fit. Beim Vergleich der Korrelationsdiagramme und der mittleren prozentualen und absoluten Abweichungen der Fits erkennt man ferner, daß die Dämpfung der Multipol-Multipol-Wechselwirkungsenergiebeiträge keinen großen Einfluß auf die Fitqualitäten hat.

Die Vorhersagekraft all dieser Fits für Punkte, die nicht im Fit enthalten sind, ist aber leider so schlecht, daß dieser Fit-Ansatz nicht weiter verwendet werden konnte.

8.5 Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie durch Fit der Elektronendichte

Seien ρ_a und ρ_b die Elektronendichten, die am Zentrum a bzw. b von Molekül A bzw. B lokalisiert sind. \mathbf{R}_a und \mathbf{R}_b seien die Positionen und Z_a und Z_b die Kernladungen von Zentrum a und b . Dann läßt sich die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Molekül A und

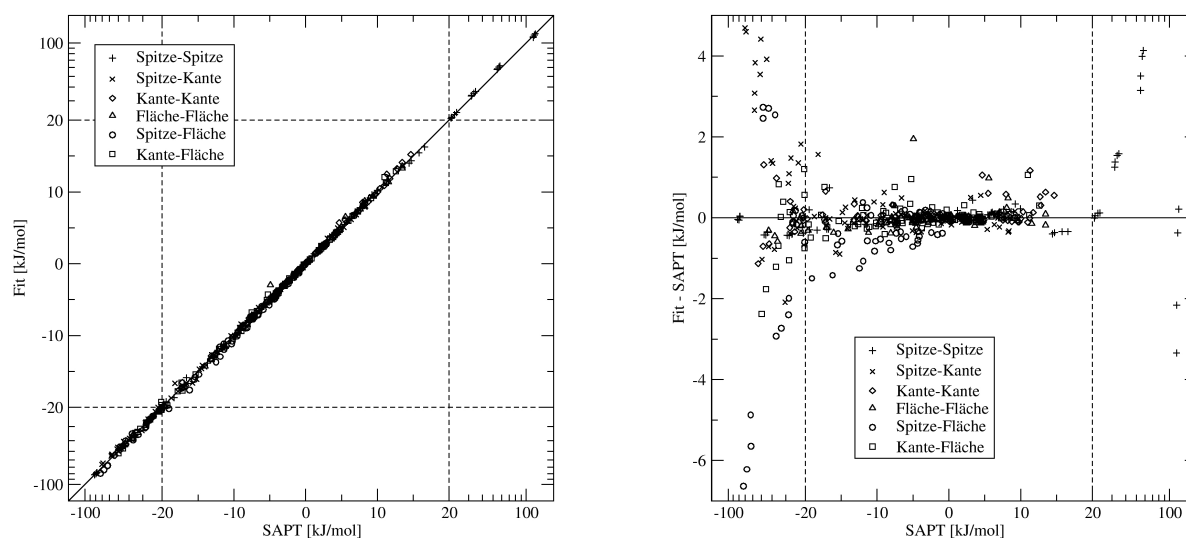


Abbildung 8.8: Ungedämpfter Morse-Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit Multipolen am Sauerstoff bis zum Rang 2. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00310x + 0.0374$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99896$.

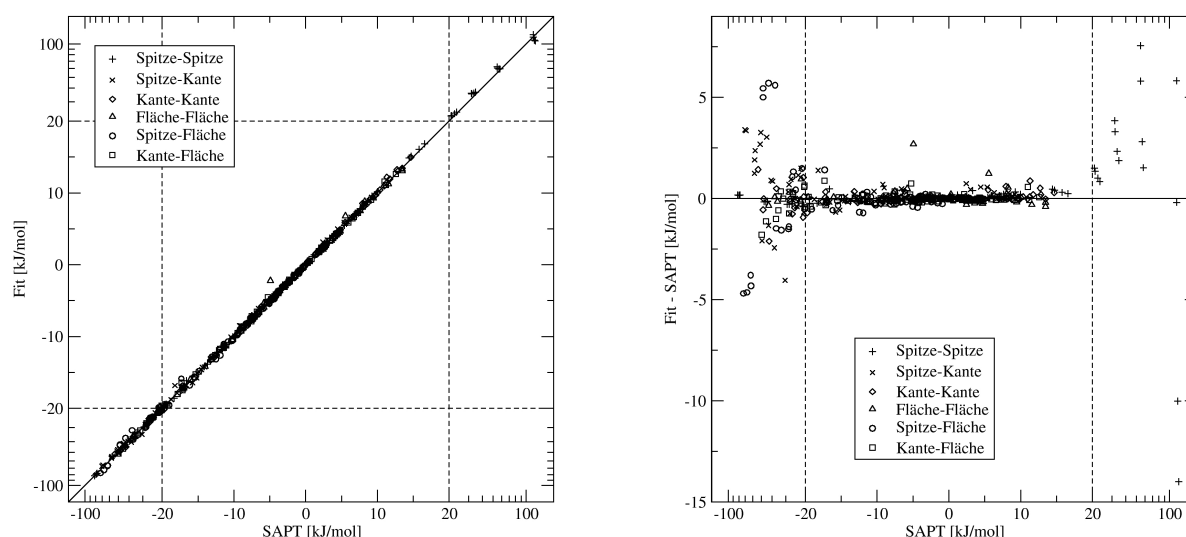


Abbildung 8.9: Ungedämpfter Morse-Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit Multipolen am Sauerstoff bis zum Rang 3. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.99628x + 0.0430$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99818$.

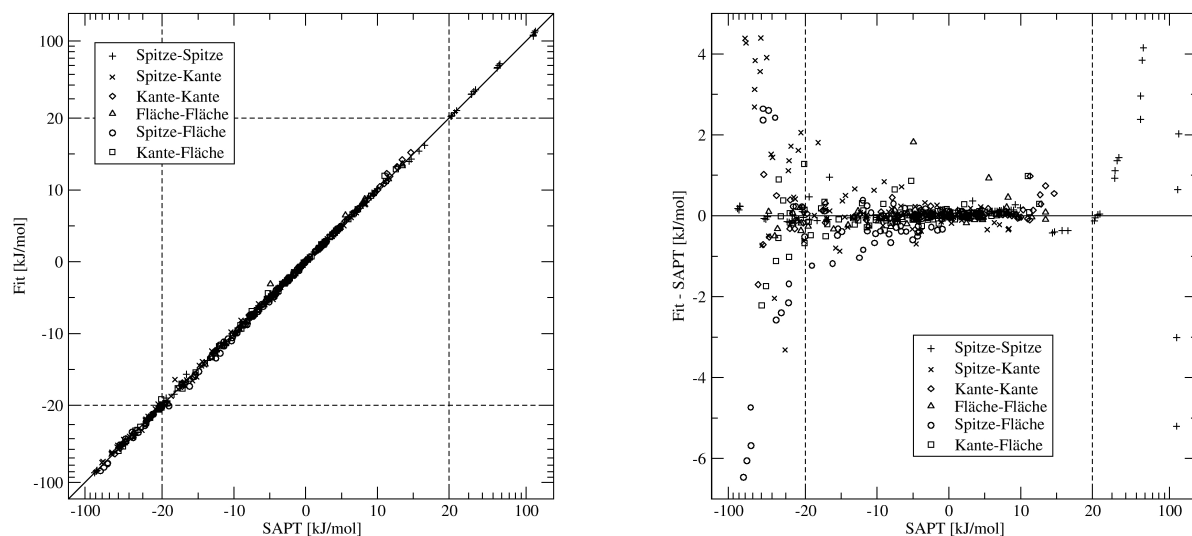


Abbildung 8.10: Gedämpfter Morse-Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit Multipolen am Sauerstoff bis zum Rang 2. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00180x + 0.0507$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99896$.

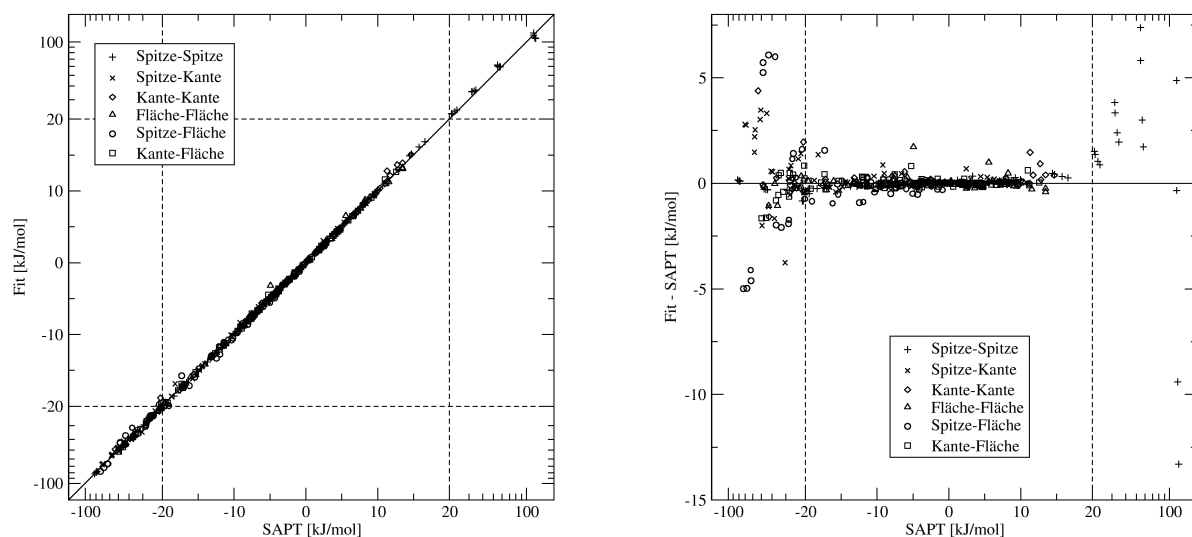


Abbildung 8.11: Gedämpfter Morse-Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit Multipolen am Sauerstoff bis zum Rang 3. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.99638x + 0.0457$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99818$.

B berechnen nach:

$$E_{elstat} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \int d\mathbf{r}_j \frac{Z_a \rho_b(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_a|} - \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \int d\mathbf{r}_i \frac{\rho_a(\mathbf{r}_i) Z_b}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_b|} + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \frac{\rho_a(\mathbf{r}_i) \rho_b(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (8.154)$$

In der Regel entwickelt man die ρ_z durch am Zentrum z zentrierte Funktionen, bei denen es sich meist um Slater- oder Gaußfunktionen handelt:

$$\rho_z(\mathbf{r}_i) = \sum_{m=1}^{N_z} c_{mz} \gamma_{mz}(\alpha_{mz}, \mathbf{r}_i), \quad (8.155)$$

wobei N_z die Anzahl der an z zentrierten "Basisfunktionen" ist; c_{mz} ist der Koeffizient der Basisfunktion m am Zentrum z und α_{mz} ist der Exponent der Slater- oder Gaußfunktion. Die γ_{mz} sind in der Regel abhängig von einem Satz von Quantenzahlen. Verwendet man die obige Entwicklung in (8.154), erhält man:

$$E_{elstat} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{n=1}^{N_b} Z_a c_{nb} \int d\mathbf{r}_j \frac{\gamma_{nb}(\alpha_{nb}, \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_a|} - \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{m=1}^{N_a} c_{ma} Z_b \int d\mathbf{r}_i \frac{\gamma_{ma}(\alpha_{ma}, \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_b|} + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{m=1}^{N_a} \sum_{n=1}^{N_b} c_{ma} c_{nb} \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \frac{\gamma_{ma}(\alpha_{ma}, \mathbf{r}_i) \gamma_{nb}(\alpha_{nb}, \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (8.156)$$

Die Idee, Elektronendichten an bestimmte Funktionen zu fitten, um auf diese Weise den elektrostatischen Energiebeitrag zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie zu beschreiben, ist nicht neu [183]. Die Elektronendichten wurden hierbei an Slaterfunktionen [184, 185], an Gaußfunktionen [186, 187, 188] oder an Gauß-Multipole (Gauß-Hermite-Funktionen) [189, 190] gefittet. Unterschiedliche Kriterien für die Wahl der Norm des Fits der Elektronendichte stammen von Baerends et al. [191] und Whitten und Dunlap et al. [192, 193].

Im Folgenden werden die Erstellung von Fits der Elektronendichte des Wassermoleküls mit Slater- und Gaußfunktionen und deren Test durch Berechnung von E_{elstat} beschrieben.

8.5.1 Fit der Elektronendichte an Slaterfunktionen

Die Elektronendichte eines Mehrelektronenatoms fällt bei größeren Abständen r vom Atomkern laut [194], Kapitel 5.3 gemäß folgender Formel ab:

$$\rho(r) \rightarrow \frac{A}{4\pi} r^{2u} \left(1 - \frac{b_1}{r}\right) e^{-2ar} \quad \text{mit} \quad (8.157)$$

$$a = \sqrt{-2E_i} \quad , \quad u = \frac{Q}{a} - 1 \quad , \quad b_1 = \frac{(u-l)(u+l+1)}{a} \quad ,$$

wobei

- A = Normierungskonstante,
- $-E_i$ = Energie, die zum Entfernen des ersten Elektrons benötigt wird,
- l = Drehimpulsquantenzahl des entfernten Elektrons und
- Q = Ladung des Atomrumpfes nach Entfernen des Elektrons.

Dieser Ausdruck läßt sich in guter Näherung schreiben als

$$\rho(r) \rightarrow \frac{C}{r^x} e^{-2ar}, \quad (8.158)$$

wobei C eine Konstante und x eine positive reelle Zahl ist. Der Ausdruck (8.158) läßt sich oft in guter Näherung bereits durch eine Linearkombination zweier Exponentialfunktionen beschreiben, während bei einer Approximation durch Gauß-Funktionen mehr Einzelfunktionen erforderlich wären.

Im Fall von Slaterfunktionen wird der Ausdruck für γ in (8.156) zu

$$\gamma_{nl\kappa}(\alpha, \mathbf{r}) = N_{nl}(\alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l\kappa}(\theta, \phi). \quad (8.159)$$

Hierbei sind $\{r, \theta, \phi\}$ die sphärischen Polarkoordinaten von \mathbf{r} und $Y_{l\kappa}(\theta, \phi)$ reelle Kugelflächenfunktionen (G.18) und (G.19). $N_{nl}(\alpha)$ ist die Normierungskonstante der Slaterfunktion. In diesem Fall ist eine Multipolnormierung der Slaterfunktionen günstig, da der Koeffizient der Slaterfunktion dann deren Multipolmoment angibt:

$$N_{nl}(\alpha) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{\alpha^{n+l+2}}{(n+l+1)!}. \quad (8.160)$$

Möchte man dagegen, daß die Slaterfunktionen gemäß

$$\int d\mathbf{r} \gamma_{nl\kappa}(\alpha, \mathbf{r})^* \gamma_{nl\kappa}(\alpha, \mathbf{r}) = 1$$

normiert sind, ist die Normierungskonstante

$$N_n(\alpha) = \sqrt{\frac{(2\alpha)^{2n+1}}{(2n)!}} \quad (8.161)$$

zu verwenden. Hinsichtlich der Berechnung der Integrale in (8.156) sei wegen des großen Umfangs der Thematik auf die Literatur verwiesen [195, 196, 197, 198]. Für die Berechnung der Coulomb-Integrale wurde das Verfahren aus [199] verwendet, das die Slater-Coulomb-Integrale durch Slater-Überlappungs-Integrale ausdrückt, welche nach dem Verfahren aus [200] berechnet wurden.

Der hier beschriebene Fit soll möglichst gut die MP3-Elektronendichte des Wassermonomers in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz mit relaxierten Orbitalen wiedergeben, im Folgenden auch als “relaxierte MP3-Elektronendichte in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz” bezeichnet. Hierbei handelt es sich nämlich um diejenige Monomer-Elektronendichte, die zu elektrostatischen Wechselwirkungsenergien des entsprechenden Dimers führen, die dem Energiebeitrag $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}$ in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz entsprechen (vgl. Energiepartitionierungen P1 und P2 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1). Für den Fit des Slaterfunktions-Modelles wurde jedoch ein aug-cc-pVQZ-Basissatz verwendet, weil die logarithmische Auftragung der Elektronendichte in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz für Atome, die dem Sauerstoffatom ähneln, wie z.B. für das Neonatom, bei Abständen vom Kern von 5-6 bohr einen leichten “Knick” zeigen. Weil befürchtet wurde, daß dieser Knick in der logarithmischen Elektronendichte negative Auswirkungen hat, wurde statt des aug-cc-pVTZ-Basissatzes ein aug-cc-pVQZ-Basissatz verwendet, bei dem ein solcher Knick in der logarithmischen Elektronendichte nicht so ausgeprägt ist. In der Hoffnung, daß die relaxierte MP2-Elektronendichte sich nicht allzu stark von der relaxierten MP3-Elektronendichte unterscheidet, wurde der Fit des hier beschriebenen Slaterfunktionsmodells

an die MP2-Elektronendichte in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz mit relaxierten Orbitalen, im Folgenden auch kurz als “relaxierte MP2-Elektronendichte in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz” bezeichnet, durchgeführt. Dennoch wurden die Ergebnisse dieses Modells ausschließlich mit den entsprechenden zu reproduzierenden ab-initio-Werten in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz auf relaxiertem MP3-Niveau verglichen.

Der Fit wurde an einen Grid der relaxierten MP2-Elektronendichte des Wassermomers in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz durchgeführt, der einen Gridpunktabstand von 0.4 bohr hatte. Bei dem Fit wurden alle Gridpunkte berücksichtigt, die einen größeren Abstand als 1 bohr und einen kleineren Abstand als 8 bohr vom Sauerstoffatom haben und die einen kleineren Abstand als 6 bohr von den Wasserstoffatomen haben. Durch den Freiraum von einem bohr um das Sauerstoffatom soll vermieden werden, daß dessen Core-Elektronendichte mitgefitet wird. Bei dem Fit wurde die Summe der ungewichteten quadratischen Abweichungen des Fits von den ab-initio-Punkten an allen berücksichtigten Gridpunkten minimiert. Die Anzahl der Gridpunkte mit einem großen Abstand von einem Atom ist größer als die Anzahl der Gridpunkte mit einem kleinen Abstand von einem Atom. Wird der Fit daher wie beschrieben durchgeführt, werden die Punkte bei größeren Abständen stärker gewichtet, was ein erwünschter Effekt ist. Sowohl die Exponenten als auch die Koeffizienten der Slaterfunktionen wurden mit dem in Anhang F.2 beschriebenen Simulated-Annealing-Verfahren optimiert. Als Ausgleich dafür, daß die Core-Elektronen des Sauerstoffatoms nicht mitgefitet wurden, wurden die Kernladungen in einer Weise festgelegt, daß das Wassermomer in diesem Modell keine Ladung hat. Durch Wahl der Kernladungen wurde das Dipolmoment dieses Modells mit dem relaxierten MP2-Dipolmoment des Wassermomers in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz in Übereinstimmung gebracht. Die gewählte Gewichtung der Fitpunkte hat sich bei der Optimierung der Slaterfunktions-Fitbasis als nicht besonders gut geeignet erwiesen. Die besten Parameter, die für diesen Fit erhalten werden konnten, entstammen einem Fit, der vor der Konvergenz des Fitverfahrens abgebrochen wurde. Die Werte der Parameter für diesen Fit sind in Tabelle D.1 gezeigt. Bringt man den Fit ausgehend von diesem Parametersatz zur Konvergenz, erhält man einen Parametersatz, der weitaus schlechtere Resultate für die elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol}^{(1)}(3)$ liefert. Der Parametersatz aus Tab. D.1 liefert eine sehr gute Beschreibung der relaxierten MP3-Elektronendichte des Wassermomers in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz bei Abständen vom Sauerstoffatom, die größer als 3 bohr sind (vgl. Abb. 8.12). Auch die Multipolmomente dieses Fitmodells stimmen verhältnismäßig gut mit den entsprechenden relaxierten MP3-Momenten mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz überein (vgl. Tab. 8.1). Die Qualität des Fitmodells an den mit SAPT berechneten Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche läßt sich anhand der Korrelationsdiagramme in Abb. 8.13 abschätzen. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung des Fits an diesen Punkten von den mit SAPT berechneten Werten für $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ ist 17.070 % mit einer Standardabweichung von 70.400 %. Besser, aber immer noch nicht gut genug sieht die mittlere absolute Abweichung von 0.9776 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 1.669 kJ/mol aus. Wie man in Abb. 8.13 sieht, sind verhältnismäßig große absolute Abweichungen bei kleinen Absolutwerten für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie vorhanden, was die große mittlere absolute prozentuale Abweichung des Fits erklärt. Insgesamt läßt sich sagen, daß dieses Fitmodell die elektrostatische Wechselwirkungsenergie $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ nicht genau genug beschreibt.

8.5.2 Fit der Elektronendichte an Gaußfunktionen

Für den Fit der Elektronendichte wurden hier ausschließlich Gauß-1s-Funktionen verwendet. Um hierbei Gaußfunktionen mit höheren Quantenzahlen emulieren zu können, müssen

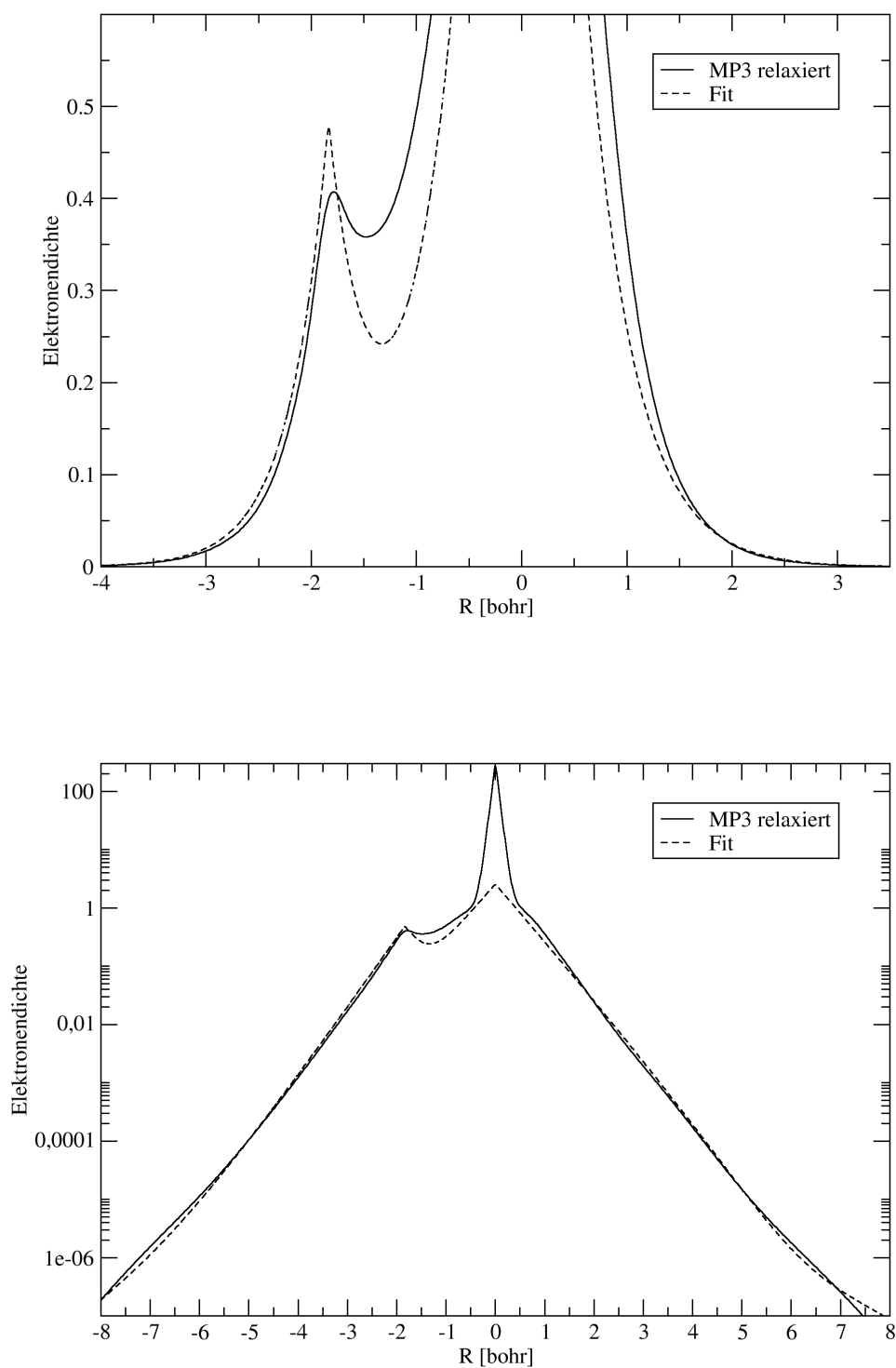


Abbildung 8.12: Qualität der mit Slater-Funktionen gefitteten relaxierten MP2-Elektronendichte in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz im Vergleich zu der relaxierten MP3-Elektronendichte in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz entlang der O-H-Bindungsachse. Das Zentrum des Sauerstoffatoms liegt bei $R=0$ bohr.

Tabelle 8.1: Reelle Multipolmomente (in atomaren Einheiten) des Wassermonomers mit der MP3-Dichte in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz mit relaxierten Orbitalen und mit der an Slaterfunktionen gefitteten relaxierten MP2-Elektronendichte in der aug-cc-pVQZ-Basis. Die Momente beziehen sich auf die Position des Sauerstoffatoms und auf ein Wassermonomer, das in der xz-Ebene liegt und dessen C_2 -Achse mit der z-Achse übereinstimmt. Momente, die aufgrund der Molekülsymmetrie verschwinden, sind nicht aufgelistet.

l	κ	Fit an	relaxierte
		Slaterfunktionen	MP3-Dichte
1	0	-0.732764	-0.741026
2	0	0.117824	0.0747565
2	2c	2.25545	2.18638
3	0	2.13921	1.99329
3	2c	-4.57954	-4.28538

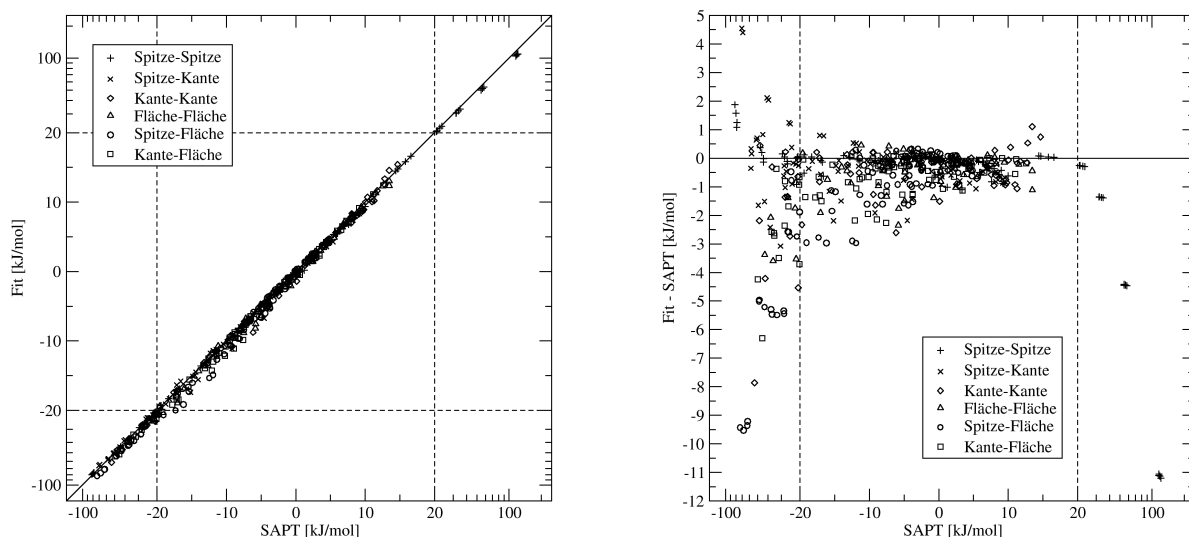


Abbildung 8.13: Qualität der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$, die nach einem Fit der relaxierten MP2-Elektronendichten der Monomere in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz an Slater-Funktionen erhalten wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9893x - 0.883$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99679$.

zusätzliche Gauß-1s-Funktionen jenseits der Atomzentren des Monomers positioniert werden. Dieser Ansatz, der den “Gaussian Lobe Functions” von Whitten [201] oder dem “Floating Spherical Gaussian Orbital Model” von Frost [202] ähnelt, ist nicht sehr üblich, hat aber den Vorteil, daß die mathematische Form der Integrale in (8.156) sehr einfach ist. Für $\gamma(\alpha, \mathbf{r})$ werden hier ladungsnormierte Gaußfunktionen verwendet

$$\gamma(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha r^2), \quad (8.162)$$

so daß ihr Koeffizient direkt die Ladung der Gaußfunktion angibt. Die Integrale in (8.156) sind dann:

$$\int d\mathbf{r} \frac{\gamma(\alpha, \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \frac{\text{erf}(R\sqrt{\alpha})}{R}, \quad (8.163)$$

$$\int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \frac{\gamma(\alpha_m, \mathbf{r}_i) \gamma(\alpha_n, \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{R} \text{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{\frac{1}{\alpha_m} + \frac{1}{\alpha_n}}}\right). \quad (8.164)$$

Für den Fit einer Elektronendichte an die Gauß-1s-Funktions-Basis sollte die Ladungserhaltung streng gelten. Somit ist für die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten ein linearer Fit mit Nebenbedingungen zu verwenden. Hierbei ist die zu minimierende Funktion K :

$$K = \sum_i^M \left(B_i - \sum_k^F A_{ik} c_k \right)^2 + \lambda \left(\sum_k^F c_k - N_{elec} \right). \quad (8.165)$$

Hierbei sind:

i, M : Gridpunkt und Anzahl der Gridpunkte

k, F : Index und Anzahl der Basisfunktionen

c_k : Koeffizient der ladungsnormierten Gauß-1s-Funktion

A_{ik} : $\frac{\text{Wert der ladungsnormierten Gauß-1s-Funktion } k \text{ der Fitbasis am Gridpunkt } i}{\sigma_i}$

σ_i : Inverses der Gewichtung des Gridpunktes i in dem Fit
(Standardabweichung oder Messfehler)

B_i : $\frac{\text{ab-initio-Wert der Dichte am Gridpunkt } i}{\sigma_i}$

λ : Lagrange-Multiplikator

N_{elec} : Anzahl der Elektronen in dem Molekül.

Die σ_i sollten so gewählt werden, daß ein Fit der prozentualen Abweichungen durchgeführt wird. Demnach müßte man die σ_i gemäß

$$\sigma_i = B_i \quad (8.166)$$

wählen. Berechnet man die zu fittende Ladungsdichte jedoch auf einem kubischen Grid, ist die Anzahl der Gridpunkte im asymptotischen Bereich größer. Ein rein prozentualer Fit würde also vor allem den asymptotischen Bereich gut fitten und z.B. den Cusp der Elektronendichte an den Kernen, aber auch den Bereich mittlerer Abstände vom Kern nur sehr schlecht beschreiben. Dies ist sehr ungünstig, weil sich ein sehr großer Anteil der Gesamtladung in diesem Bereich befindet. Eine gute Gewichtung erhält man erfahrungsgemäß für den Fit der Elektronendichten kugelförmiger Atome, wenn man die prozentualen Abweichungen der Elektronendichte auf einer Geraden minimiert, die durch den Atomkern verläuft. Dies bedeutet, daß man in diesem Fit die Abweichung an einem Punkt i auf der Geraden mit

$$\frac{1}{B_i} \quad (8.167)$$

gewichtet. Hat man die Elektronendichte dieses Atoms jedoch auf einem kubischen Grid berechnet und möchte einen Fit durchführen, der eine äquivalente Gewichtung wie der erwähnte Fit der Elektronendichte entlang einer durch den Atomkern verlaufenden Geraden hat, muß man den Gridpunkt i mit

$$\frac{1}{B_i R_i^2} \quad (8.168)$$

gewichten. R_i ist hierbei der Abstand des Gridpunktes i vom Kern des Sauerstoffatoms. Dies bedeutet, daß

$$\sigma_i = B_i R_i^2 \quad (8.169)$$

sein muß. Eine solche Gewichtung der Abweichungen wurde hier für den Fit der Elektronendichte des Wassermomers verwendet, wobei das Sauerstoffatom als das Zentrum gewählt wurde, dessen Abstand vom Gridpunkt i dem Wert von R_i in (8.169) entspricht. Die Wahl des Sauerstoffatoms als Zentrum ist dadurch gerechtfertigt, daß die Dichten der beiden Wasserstoffatome lediglich als kleine "Erhebungen" in der Sauerstoffdichte erkennbar sind. Dieses Verfahren zur Wahl von σ hat den Nachteil, daß es nicht direkt auf ausgedehntere Moleküle übertragbar ist, wenngleich es sich für das Wassermolekül gut bewährt hat. Denkbar ist es, für solche Moleküle immer den kleinsten Atom-Gridpunkt-Abstand für R_i in (8.169) zu wählen.

Damit die Bedingung für Ladungsneutralität in (8.165) die Form $\sum_k^F c_k - N_{elec} = 0$ haben kann, müssen die Gauß-1s-Funktionen ladungsnormiert sein.

Durch Ableiten des Ausdruckes für K erhält man:

$$\sum_m^F \frac{\partial K}{\partial c_m} = 0 = 2 \sum_i^M \sum_l^F \sum_m^F A_{im} A_{il} c_l - 2 \sum_i^M \sum_m^F B_i A_{im} + \sum_m^F \lambda. \quad (8.170)$$

Substituiert man nun

$$a_{ml} = \sum_i^M A_{im} A_{il} \quad \text{und} \quad b_m = \sum_i^M B_i A_{im}, \quad (8.171)$$

erhält man:

$$2 \sum_l^F \sum_m^F a_{ml} c_l + \sum_m^F \lambda = 2 \sum_m^F b_m. \quad (8.172)$$

Weitere Bestimmungsgleichungen erhält man durch Differentiation von

$$C = \lambda \left(\sum_k^F c_k - N_{elec} \right) \quad (8.173)$$

nach λ :

$$\frac{\partial C}{\partial \lambda} = 0 = \sum_k^F c_k - N_{elec}. \quad (8.174)$$

Zusammenfassend lassen sich die Bestimmungsgleichungen schreiben als:

$$\begin{aligned} 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{1} \cdot \lambda &= 2\mathbf{b} \\ \mathbf{1}^T \cdot \mathbf{c} &= N_{elec} \end{aligned} \quad (8.175)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} 2\mathbf{a} & \mathbf{1} \\ \mathbf{1}^T & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\mathbf{b} \\ N_{elec} \end{pmatrix}. \quad (8.176)$$

Dies ist die Matrixgleichung zur Bestimmung des Koeffizientenvektors \mathbf{c} und von λ .

8.5.2.1 Resultat des Fits der Elektronendichte an Gaußfunktionen

Bei dem Fit der Elektronendichte wurde ein Teil der s-Funktionen des Coulomb-Fit-Basissatzes von Ahlrichs und Mitarbeitern [203, 204] verwendet. Die Positionen der Sites und ihre (unkontrahierten) Basissätze sind in Tabelle D.4 gegeben.

Der Dichtefit-Basissatz besteht aus 81 Gauß-1s-Funktionen. Damit handelt es sich hier um ein verhältnismäßig aufwendiges Modell. Allerdings läßt sich das in Kapitel 8.2.3 beschriebene Verfahren verwenden, um bei größeren intermolekularen Abständen mit Hilfe der Formeln (8.129)-(8.134) und (8.127), (8.128) die 81 Gaußfunktionen in die 19 Punktladungen an den 19 Zentren des Fitmodells übergehen zu lassen und damit Rechenaufwand zu sparen. Der Gauß-1s-Basissatz wurde gemäß (8.176) mit (8.169) an einen Grid der relaxierten MP3-Elektronendichte mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz für das Wassermolekül gefittet. Der Grid umfaßt einen Würfel, der hinsichtlich aller drei kartesischer Koordinatenrichtungen von -5.05 bis 5.05 bohr reicht, wobei sich das Sauerstoffatom des Wassermoleküls im Zentrum des Würfels befindet und das Wassermolekül in der xz-Ebene liegt. Der Abstand der Gridpunkte in alle drei Koordinatenrichtungen ist 0.1 bohr. Bei der Durchführung des Fits wurde zunächst der Grid der relaxierten MP3-Elektronendichte des Wassermoleküls in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz mit GAUSSIAN [205] als "Cube-File" erzeugt. Der erste Fit der Elektronendichte wurde mit einer Gauß-1s-Fitbasis begonnen, die lediglich am Sauerstoffatom und an den Wasserstoffatomen zentrierte Funktionen besaß. Dann wurde die Differenz zwischen der Elektronendichte des Fits und der ab-initio-Elektronendichte als Cube-File erzeugt. Diese Differenzdichte wurde mit GOPENMOL [206] betrachtet. Auf diese Weise läßt sich anhand der Differenzdichte sehen, wo noch weitere Basisfunktionen zu positionieren sind. Der so durchgeführte Fit ergibt die in Tabelle D.5 gezeigten Koeffizienten. Nach den Erfahrungen bei der Durchführung des Dichtefits scheint insbesondere die Elektronendichte entlang der OH-Bindung schwierig zu modellieren sein, da in diesem Bereich besonders viele Gauß-1s-Funktionen benötigt wurden.

Die Beschreibung der relaxierten MP3-Elektronendichte des Wassermoleküls in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz durch dieses Fitmodell ist sehr gut, wie man anhand von Abb. 8.15 und anhand der Multipolmomente in Tabelle (8.2) sieht.

Die Qualität der mit diesem Modell beschriebenen elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ (vgl. Energiepartitionierungen P1 und P2 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1) an den mit SAPT berechneten Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche läßt sich anhand von Abb. 8.16 abschätzen. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung des Fits an diesen Punkten beträgt 9.358 % mit einer Standardabweichung von 26.345 %. Dieser verhältnismäßig hohe Wert hat seine Ursache darin, daß es sich bei diesem Fit nicht vermeiden ließ, daß bei kleinen Werten für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie die Abweichungen des Fits von den ab-initio-Werten relativ groß sind, wie man in Abb. (8.16) sieht. Es ist allerdings anzumerken, daß eine prozentuale Abweichung als Genauigkeitskriterium für Punkte in der Nähe von Nulldurchgängen, wie sie bei der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie auftreten, seine Aussagekraft verliert. Die mittlere absolute Abweichung des Fits von 0.4406 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.8902 kJ/mol macht deutlich, daß dieses Fitmodell insgesamt befriedigende elektrostatische Wechselwirkungsenergien liefert. Tabelle 8.3 zeigt, daß die Vorhersagekraft dieses Fits für die stationären Punkte nach Smith et al. [113] sehr gut ist; mit Ausnahme der Geometrie Nr. 8 findet man weniger als 1 % Abweichung. Abb. 8.17 zeigt, daß die Vorhersagekraft dieses Fitmodells wesentlich besser ist als das der SAPT-5s- [96, 97], SAPT-5st- [96, 97] und der ASP-W4-Potentialenergieflächen [68].

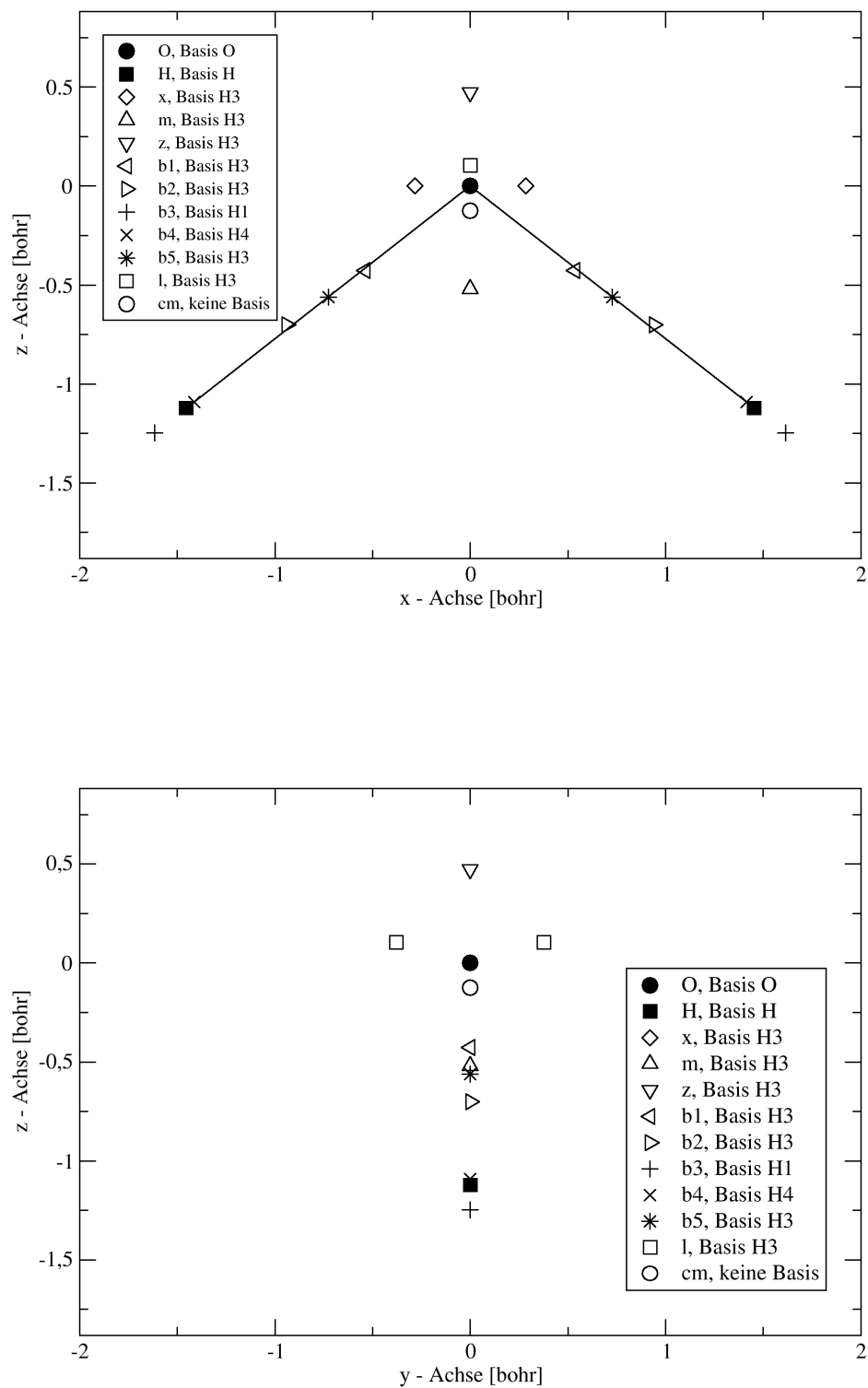


Abbildung 8.14: Positionen der Gauß-1s-Basisfunktionen in der Projektion auf die xz-Ebene (oben) und in der Projektion auf die xy-Ebene (unten).

Tabelle 8.2: Reelle Multipolmomente des Wassermonomers mit der relaxierten MP3-Dichte in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz und mit der Elektronendichte, die nach dem beschriebenen Fitverfahren erhalten wurde (in atomaren Einheiten). Die Momente beziehen sich auf die Position des Sauerstoffatoms und auf ein Wassermonomer, das in der xz-Ebene liegt und dessen C_2 -Achse mit der z-Achse übereinstimmt. Momente, die aufgrund der Molekülsymmetrie verschwinden, sind nicht aufgelistet.

l	κ	(8.165), (8.169)-(8.176)	relaxierte MP3-Dichte
1	0	-0.742558	-0.741026
2	0	0.0711574	0.0747565
2	2c	2.16353	2.18638
3	0	1.97636	1.99329
3	2c	-4.19373	-4.28538

Tabelle 8.3: Test der Vorhersagekraft des Fits der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ (in kJ/mol) an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 8.5.2.1 beschriebene Modell bezeichnet.

Geometrie	SAPT-5s(t) [96, 97]	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	-14.42	-27.19	-34.489	-34.429	-0.060
2	-12.95	-22.42	-29.156	-28.994	-0.162
3	-13.12	-21.61	-28.343	-28.073	-0.270
4	-22.06	-21.85	-28.777	-28.727	-0.050
5	-21.32	-19.37	-24.793	-24.665	-0.128
6	-21.53	-18.52	-23.354	-23.246	-0.108
7	-19.24	-15.57	-20.606	-20.776	0.170
8	-10.06	-4.70	-5.691	-6.230	0.539
9	-13.91	-15.78	-20.330	-20.125	-0.205
10	-10.16	-9.56	-11.332	-11.399	0.067

Energien in kJ/mol. $\Delta = Fit - SAPT$.

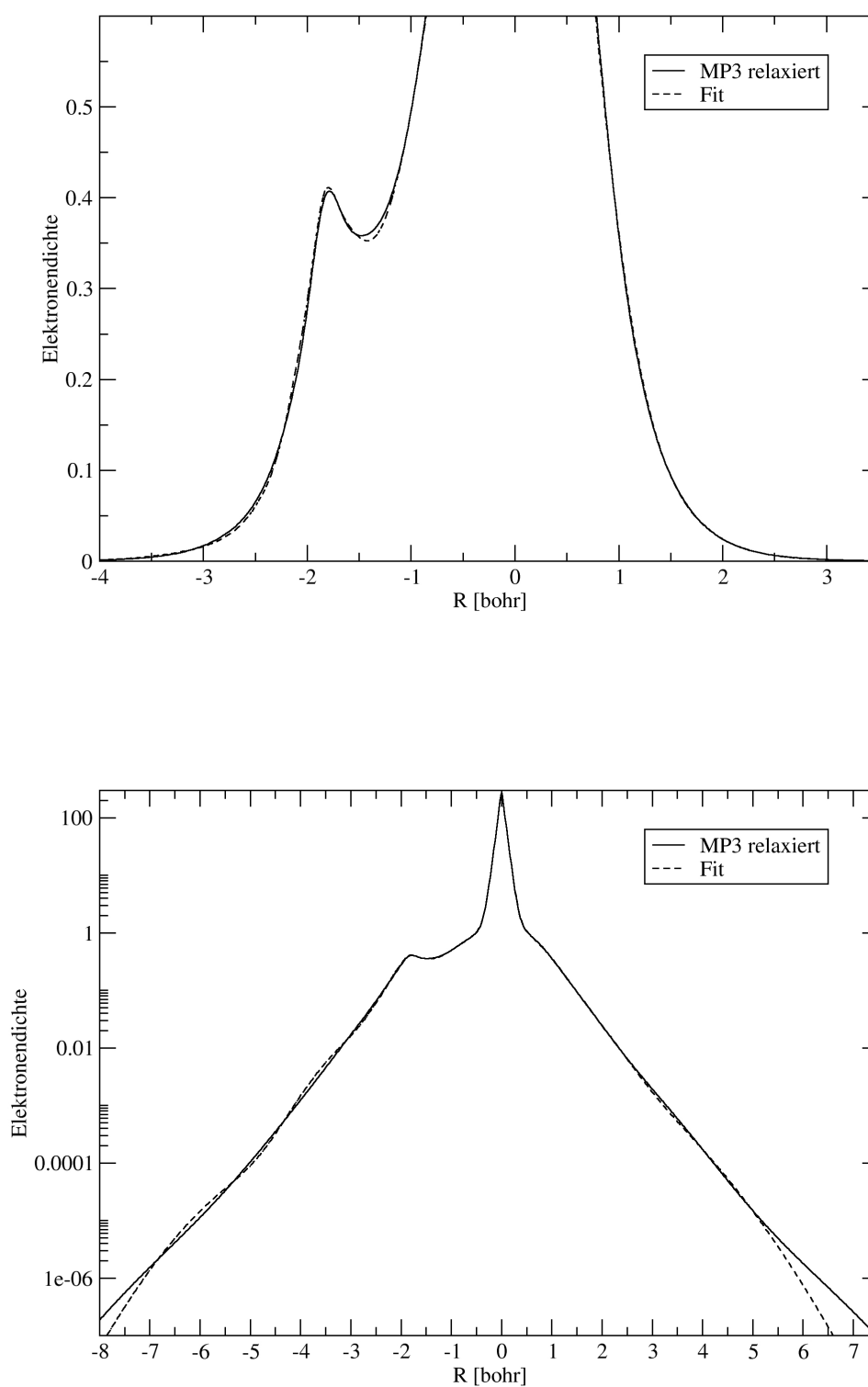


Abbildung 8.15: Qualität der mit Gauß-1s-Funktionen gefitteten relaxierten MP3-Elektronendichte in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz entlang der O-H-Bindungsachse. Das Zentrum des Sauerstoffatoms liegt bei $R=0$ bohr.

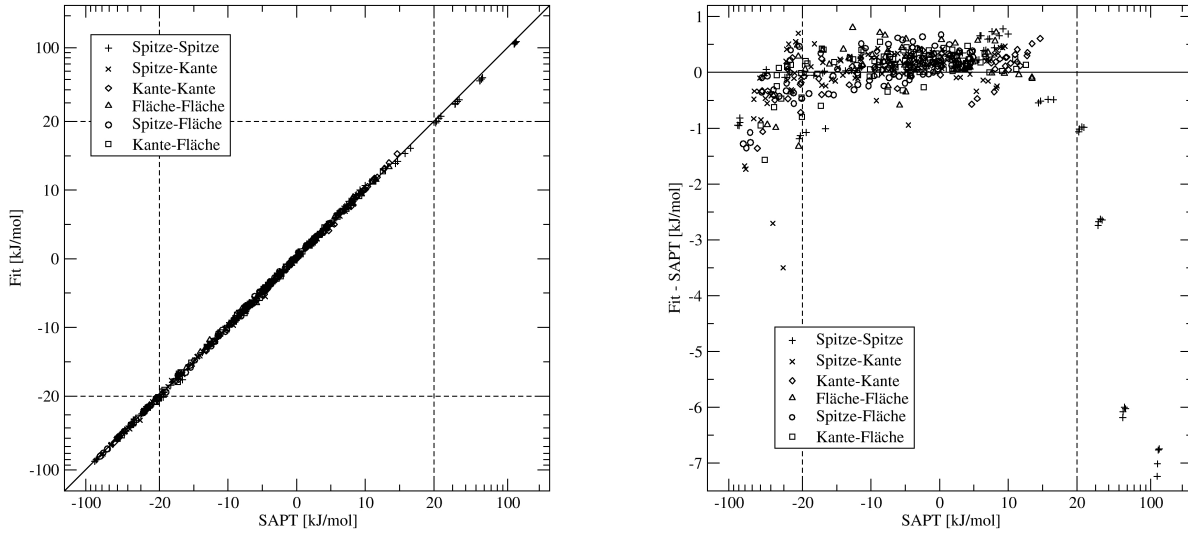


Abbildung 8.16: Qualität der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$, die nach einem Fit der Elektronendichten der Monomere an Gaußfunktionen erhalten wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9845x - 0.215$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999076$.

8.5.2.2 Vergleich der Elektronendichte-Fits mit dem Resultat eines Coulomb-Fits von einem Standard-Quantenchemie-Programm mit der gleichen Fitbasis

In diesem Abschnitt wird die Qualität des hier beschriebenen Fitverfahrens mit dem entsprechenden Ergebnis des Coulomb-Fits eines Standard-Quantenchemie-Programmes [159] für die Hartree-Fock-Elektronendichte in der gleichen Fitbasis verglichen. Das Coulomb-Fitverfahren des Standard-Quantenchemie-Programmes verwendet zum Anpassen der Koeffizienten der Fitbasis das Fitkriterium von Whitten [192] und Dunlap [193], welches die Koeffizienten der Fitbasis so anpasst, daß für die gefittete Dichte der Fehlerausdruck

$$\Delta = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{(\rho(\mathbf{r}_1) - \rho_{Fit}(\mathbf{r}_1)) (\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_{Fit}(\mathbf{r}_2))}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (8.177)$$

minimal wird, wobei ρ die zu fittende Elektronendichte ist und ρ_{Fit} der Fit der Elektronendichte. Die nach den erwähnten beiden Verfahren erhaltenen Koeffizienten findet man in Tab. D.6. Anhand von Tabelle 8.4 erkennt man, daß die Multipolmomente der Hartree-Fock-Dichte von den Coulomb-Fit-Routinen des Quantenchemie-Programmes eine ähnliche Qualität haben wie die Multipolmomente von der Hartree-Fock-Dichte nach dem hier verwendeten Fitmodell. Man sieht jedoch anhand der Abbildungen 8.18 und 8.19, daß die gefittete Hartree-Fock-Dichte des hier beschriebenen Fitverfahrens an den mit SAPT berechneten Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche bessere elektrostatische Wechselwirkungsenergien liefert als die Hartree-Fock-Dichte von den Coulomb-Fit Routinen. So ergibt das hier beschriebene Dichtefitverfahren an diesen Punkten eine mittlere absolute prozentuale Abweichung von 7.286 % mit einer Standardabweichung von 22.572 %, während die Elektronendichte von den Coulomb-Fit-Routinen eine mittlere absolute prozentuale Abweichung von 12.170 % mit einer Standardabweichung von 41.330 % liefert. Die mittlere absolute Abweichung liegt bei dem hier beschriebenen Fitmodell bei 0.3641 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.7605 kJ/mol und bei den entsprechenden Werten der Hartree-Fock-Dichte von den Coulomb-Fit-Routinen bei 0.5144 kJ/mol

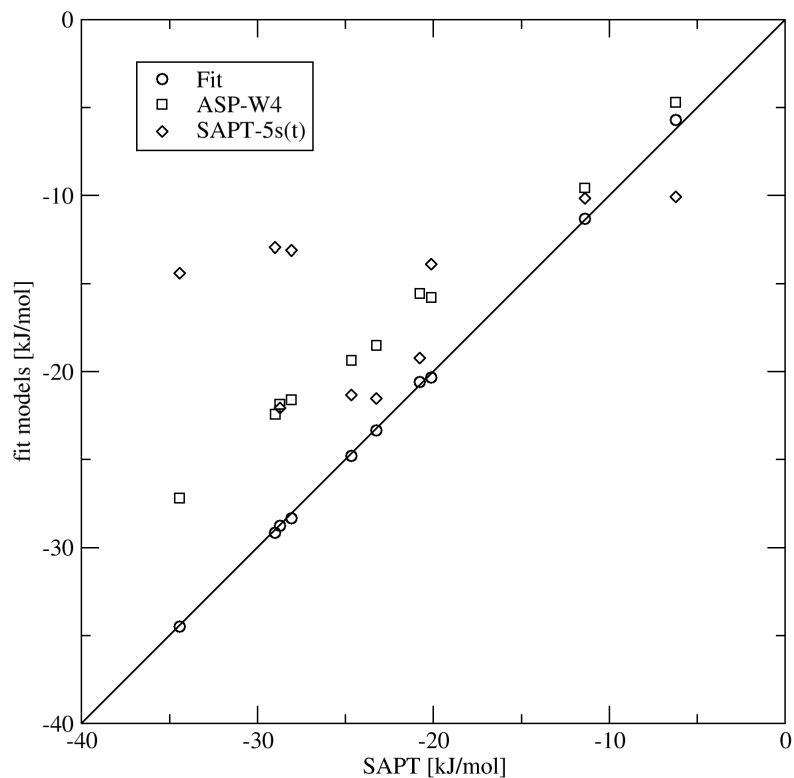


Abbildung 8.17: Test der Vorhersagekraft des Fits der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit ist das in Abschnitt 8.5.2.1 beschriebene Modell bezeichnet. Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Die Literaturstellen für die anderen Potentiale sind SAPT-5s(t): [96, 97] und ASP-W4: [68].

mit einer Standardabweichung von 0.5674 kJ/mol. Der Grund, weshalb das hier beschriebene Fitmodell bessere elektrostatische Wechselwirkungsenergien liefert, könnte darin liegen, daß das Coulomb-Fit-Verfahren für die Hartree-Fock-Elektronendichte mehr darauf bedacht ist, die Elektronendichte nahe am Kern zu beschreiben, da diese einen großen Einfluß auf den Ausdruck (8.177) hat, während das hier beschriebene Fitverfahren eher dazu tendiert, die Elektronendichte bei großen Abständen vom Kern genau zu beschreiben. Dieser Abstandsbereich ist jedoch für die Beschreibung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie von entscheidender Bedeutung. Die für einen Coulomb-Fit einer Hartree-Fock-Rechnung normalerweise verwendeten Basissätze müssen viel größer gewählt werden als die hier benutzte Basis, um Hartree-Fock-Rechnungen mit hinreichender Qualität durchzuführen. So ergibt eine Hartree-Fock-Rechnung mit der hier beschriebenen Fitbasis eine Energie des Wassermomers von -75.88810421 Hartree, während eine herkömmliche Hartree-Fock-Rechnung mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz eine Energie von -76.05928596 Hartree liefert.

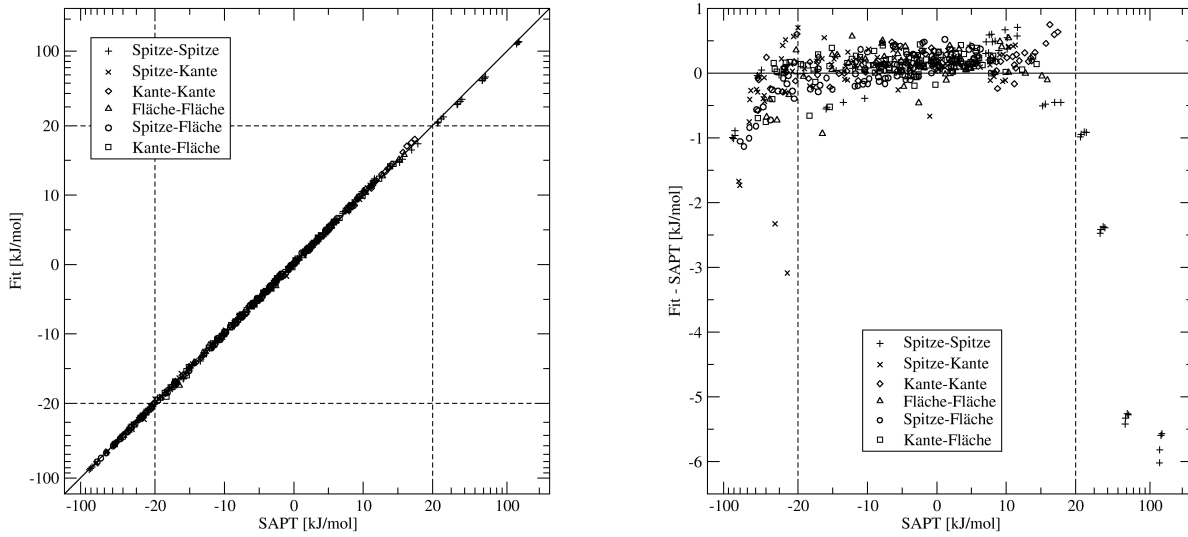


Abbildung 8.18: Qualität der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien von einem Fit der Hartree-Fock-Elektronendichte des Wassermomers in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz an einen Basissatz von Gauß-1s-Funktionen gemäß (8.165), (8.169)-(8.176). Auf der x-Achse ist der Vergleichswert $E_{pol}^{(10)}$ aufgetragen. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9860x - 0.150$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999375$.

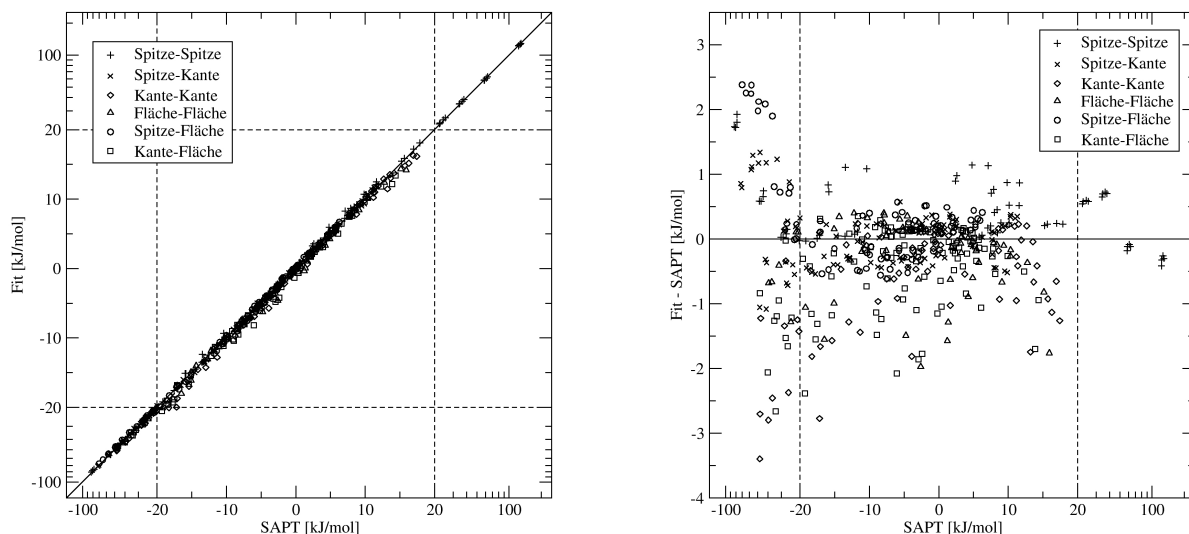


Abbildung 8.19: Qualität der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien von einem Fit der Hartree-Fock-Elektronendichte des Wassermonomers in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz an einen Basissatz von Gauß-1s-Funktionen mit Coulomb-Fit Routinen, wie sie in einem Standard-Quantenchemie-Programm [159] vorhanden sind. Auf der x-Achse ist der Vergleichswert $E_{pol}^{(10)}$ aufgetragen. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.99632x - 0.143$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999432$. Die erhaltenen Fitkoeffizienten ergaben eine absolute Monomer-Hartree-Fock-Energie von -75.88810421 Hartree im Vergleich zu -76.05928596 Hartree für eine herkömmliche Hartree-Fock-Rechnung in dem aug-cc-pVTZ-Basissatz.

Tabelle 8.4: Reelle Multipolmomente des Wassermonomers von den Elektronendichten, wie sie durch einen Coulomb-Fit mit einem Standard-Quantenchemie-Programm bzw. durch Fit nach den Formeln (8.165), (8.169)-(8.176) an die aug-cc-pVTZ-Hartree-Fock-Elektronendichte des Wassermonomers erhalten wurden (in atomaren Einheiten). Die Momente beziehen sich auf die Position des Sauerstoffatoms und auf ein Wassermonomer, das in der xz-Ebene liegt und dessen C_2 -Achse mit der z-Achse übereinstimmt. Momente, die aufgrund der Molekülsymmetrie verschwinden, sind nicht aufgelistet.

l	κ	Density-Fitting- Hartree-Fock	(8.165), (8.169)-(8.176)	Hartree-Fock Dichte
1	0	-0.782269	-0.785562	-0.783468
2	0	0.0750194	0.0802844	0.0833454
2	2c	2.14319	2.15931	2.18112
3	0	2.08015	2.03092	2.05072
3	2c	-4.43899	-4.29375	-4.37151

Kapitel 9

Die Austauschenergiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie

9.1 Fit der Austauschwechselwirkungsenergie nach Modellen, die dem von Stone ähneln

Der Austauschenergiebeitrag zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie fällt exponentiell mit dem intermolekularen Abstand ab. Stone hat für die Beschreibung des intermolekularen Austauschenergiebeitrages zwischen zwei Molekülen ein Modell der Form

$$E_{exch} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \exp(-\alpha_{isotr}^{ab} (R_{ab} - \rho^{ab}(\Omega_{ab}))) \quad (9.1)$$

vorgeschlagen [207, 208, 209, 163], wobei die Summe über die Zentren a von Molekül A und die Zentren b von Molekül B läuft. Ω_{ab} steht in dieser Formel für die Eulerwinkelsätze Ω_1 und Ω_2 , die das globale Koordinatensystem so rotieren, daß es parallel zum lokalen Koordinatensystem von Site a bzw. b liegt und für den Eulerwinkelsatz Ω_{12} , der den sphärischen Polarkoordinaten des Vektors von Site a nach Site b entspricht. Die Anisotropie des Austauschenergiebeitrages hinsichtlich der Orientierung der Monomere wird durch $\rho^{ab}(\Omega_{ab})$ als eine Art anisotropes Ausschlußvolumen berücksichtigt. $\rho^{ab}(\Omega_{ab})$ wird in eine Linearkombination von orthogonalen Funktionen plus einem isotropen Anteil expandiert:

$$\rho^{ab}(\Omega_{ab}) = \rho_{isotr}^{ab} + \sum_{l_a, \kappa_a} \rho_{l_a \kappa_a}^a S_{\kappa_a 0}^{l_a 0 l_a}(\Omega_{ab}) + \sum_{l_b, \kappa_b} \rho_{l_b \kappa_b}^b S_{0 \kappa_b}^{0 l_b l_b}(\Omega_{ab}). \quad (9.2)$$

Hierbei sind die $S_{\kappa_a \kappa_b}^{l_a l_b j}$ die entsprechenden reellen Linearkombinationen der durch (8.38) definierten Funktionen

$$S_{k_1 k_2}^{l_1 l_2 j}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = \frac{i^{l_1 - l_2 - j}}{\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \sum_{m_1 m_2 m} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} D_{m_1 k_1}^{l_1 *}(\Omega_1) D_{m_2 k_2}^{l_2 *}(\Omega_2) D_{m 0}^{j *}(\Omega_{12}). \quad (9.3)$$

Die $S_{k_1 k_2}^{l_1 l_2 j}$ sind für den Fall $j = l_1 + l_2$ prinzipiell elektrostatische Multipol-Multipol-Wechselwirkungstensoren ohne $1/R$ -Term. Die Indizes k_1, k_2 beziehen sich auf komplexe sphärische Tensoren. Da $\rho^{ab}(\Omega_{ab})$ reell sein muß und weil das Rechnen mit reellen Größen einfacher

ist, sind die $S_{\kappa_a \kappa_b}^{l_a l_b l}$ in dem Ausdruck für $\rho^{ab}(\Omega_{ab})$ die entsprechenden Funktionen für reelle sphärische Tensoren, die durch geeignetes Verwenden der Beziehungen (G.18) und (G.19) aus den Funktionen für komplexe sphärische Tensoren erzeugt werden können. Durch einfaches Einsetzen der Quantenzahlen ([163], Kap. 11.3.2) läßt sich zeigen, daß für die Funktionen für komplexe sphärische Tensoren

$$S_{m0}^{l0l}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = C_{lm}^*(\Omega_{12}) \quad (9.4)$$

gilt. Entsprechend gilt für die Funktionen für reelle sphärische Tensoren:

$$S_{\kappa 0}^{l0l}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = C_{l\kappa}(\Omega_{12}), \quad (9.5)$$

$$S_{0\kappa}^{0ll}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = C_{l\kappa}(\Omega_{12}), \quad (9.6)$$

wobei die C 's renormalisierte Kugelflächenfunktionen sind (G.23).

Der von Stone vorgeschlagene Ausdruck wurde in dieser Arbeit erweitert durch Hinzufügung eines isotropen $\frac{1}{R}$ -Terms im Exponenten:

$$E_{exch} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \exp \left(-\alpha_{isotr}^{ab} (R_{ab} - \rho^{ab}(\Omega_{ab})) + \frac{C_{isotr}^{ab}}{R_{ab}} \right). \quad (9.7)$$

Dies macht die Fitfunktion flexibler und verbessert in der Regel die Beschreibung der Austauschenergie.

Sowohl der Austauschenergiebeitrag zur elektrostatischen Wechselwirkungsenergie, $E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$, als auch der zur Induktionswechselwirkungsenergie $E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{exch-ind}^{(22)}$ und der zur Dispersionswechselwirkungsenergie $E_{exch-disp}^{(20)}$ fallen in guter Näherung exponentiell mit dem intermolekularen Abstand ab. Daher liegt es nahe, wie auch in dieser Arbeit durchgeführt, die Summe all dieser Wechselwirkungsenergiebeiträge entsprechend Formel (9.1) bzw. (9.7) zu fitten (vgl. Energiepartitionierung P1 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1). Im Rahmen dieser Arbeit hat sich jedoch gezeigt, daß sich die Beiträge zur Induktionswechselwirkungsenergie lediglich als die Summe $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{exch-ind}^{(22)}$ befriedigend an ein Fitmodell anpassen lassen (siehe unten, Kapitel 10.4). Auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Fitmodell für die Dispersionsenergie ist es vorteilhaft, die Austausch-Dispersionsenergie einzubeziehen, also $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}$ zu fitten (siehe unten, Kapitel 11.2). Weil also bei diesen Modellen die Austausch-Induktionsenergiebeiträge und -Dispersionsenergiebeiträge bereits mitgefittet wurden, verbleibt hier eigentlich nur noch der Austauschenergiebeitrag zur elektrostatischen Wechselwirkungsenergie $E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$ als getrennt zu fittender Energiebeitrag (vgl. Energiepartitionierung P2 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1). In diesem Kapitel soll zunächst der Fit der erwähnten Summe der Austauschenergiebeiträge (hier als Gesamt-Austauschwechselwirkungsenergie bezeichnet) nach den Formeln (9.1) und (9.7) beschrieben werden. Anschließend soll der Fit des Austauschenergiebeitrages zur elektrostatischen Wechselwirkungsenergie nach Formel (9.7) erörtert werden.

Die Resultate des Fits der Summe der Austauschenergiebeiträge für die SAPT-Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche findet man in Abb. 9.1 für den Fit an Formel (9.1) und in Abb. 9.2 für den Fit an Formel (9.7). Bei diesen beiden Fits wurde die absolute prozentuale Abweichung von den Datenpunkten minimiert. Die Parameter dieser Fitmodelle findet man in Tabelle D.7. Man sieht, daß der zusätzliche $1/R$ -Term im Exponenten von (9.7) den Fit deutlich verbessert. So hat der Fit nach Formel (9.1) (vgl. Abb. 9.1) eine mittlere absolute prozentuale Abweichung von 1.507 % mit einer Standardabweichung von 2.038 %, während der Fit nach Formel (9.7) (vgl. Abb. 9.2) eine mittlere absolute prozentuale Abweichung von

0.9871 % mit einer Standardabweichung von 1.048 % hat. Die mittlere absolute Abweichung des Fits nach Formel (9.1) ist 1.101 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 3.358 kJ/mol und die des Fits nach Formel (9.7) ist 0.4779 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 1.095 kJ/mol.

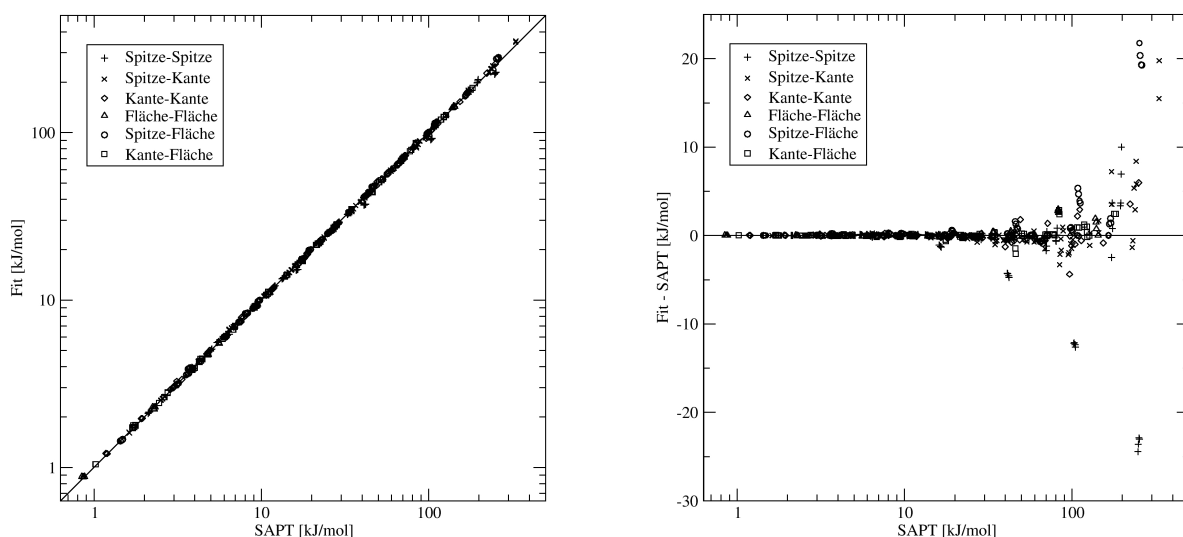


Abbildung 9.1: Fit der Summe der Gesamt-Austauschwechselwirkungsenergie nach dem Ansatz von Stone ohne $1/R$ -Term im Exponenten. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.0112x - 0.430$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99839$.

Die Parameter, die durch Minimierung der absoluten prozentualen Abweichungen der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie ($E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$) von dem Fit nach Ausdruck (9.7) erhalten wurden, findet man in Tabelle D.8. Die Resultate dieses Fits für die SAPT-Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche findet man in Abb. 9.3. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung für diesen Fit ist 1.012 % mit einer Standardabweichung von 1.129 % und die mittlere absolute Abweichung 0.3425 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.7269 kJ/mol.

Der beschriebene Fit für die elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergie weicht vor allem bei den stationären Punkten 2-6 nach Smith et al. [113] stark von den SAPT Ergebnissen ab (vgl. Tabelle 9.1). Berücksichtigt man jedoch, daß der betrachtete Energiebeitrag sehr groß ist, läßt sich sagen, daß die Vorhersagekraft des Fits verhältnismäßig gut ist und daß der Fit systematisch bei allen stationären Punkten etwas zu negative elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergien liefert. Im Gegensatz dazu geben SAPT-5s und SAPT-5st die elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien nicht adäquat wieder (vgl. Abb. 9.4). Obwohl die Austauschwechselwirkungsenergie der ASP-W4-Potentialenergiefläche entsprechend (9.1) modelliert wurde, gibt sie nicht besonders gut die ab-initio-berechneten elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien wieder, was vermutlich darauf beruht, daß sie an die unkorrelierten Austauschwechselwirkungsenergien angepasst wurde.

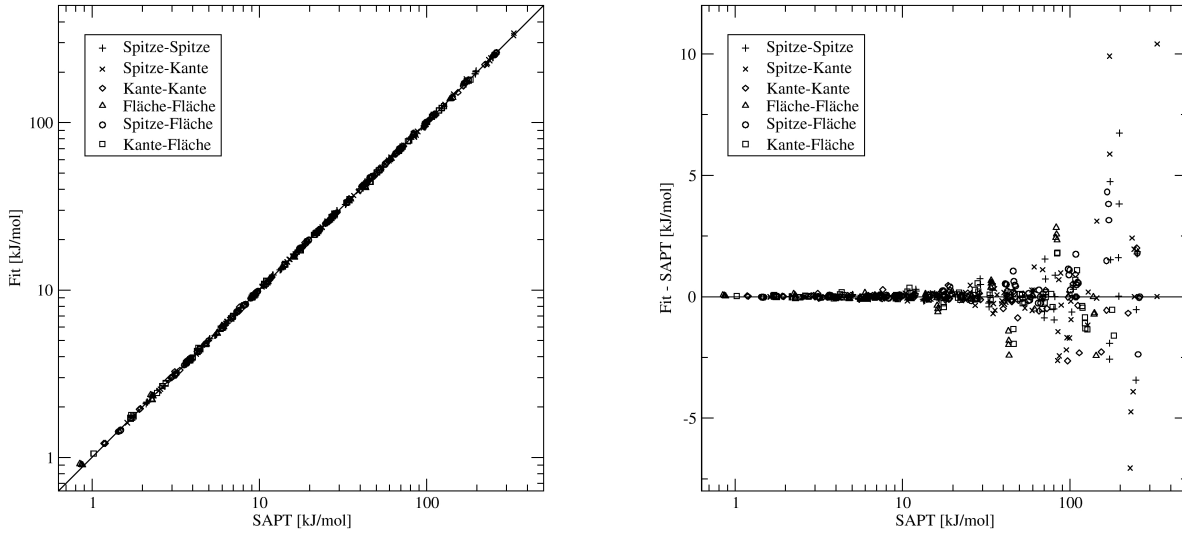


Abbildung 9.2: Fit der Summe der Gesamt-Austauschwechselwirkungsenergie nach dem Ansatz von Stone mit zusätzlichem $1/R$ -Term. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00328x - 0.0834$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999812$.

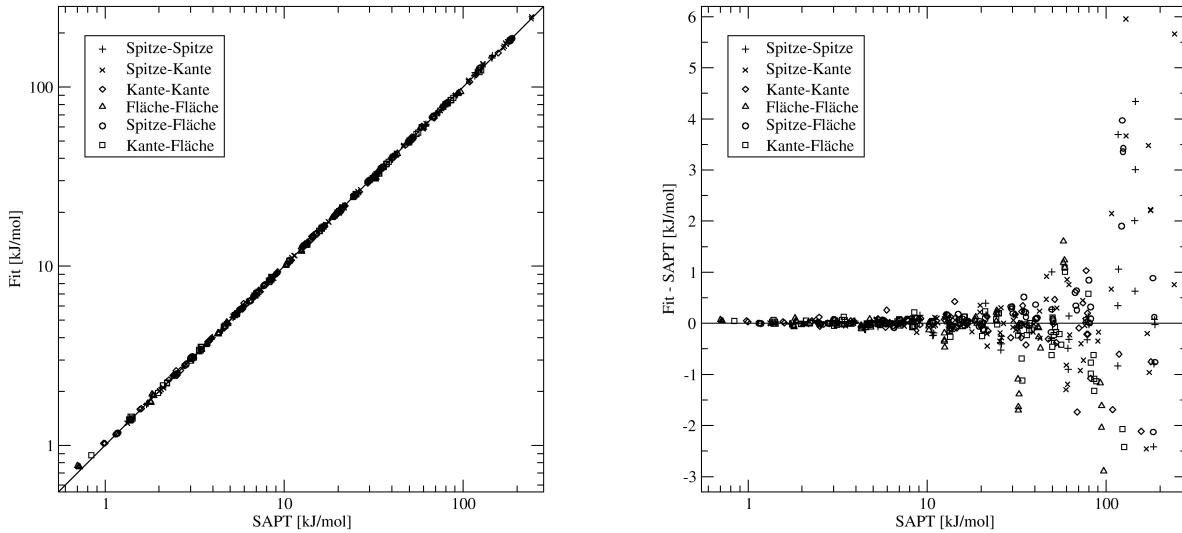


Abbildung 9.3: Qualität der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien, die nach dem Modell nach Stone et al. [163] mit einem zusätzlichen $1/R$ -Term im Exponenten gefittet wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00363x - 0.0844$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999837$.

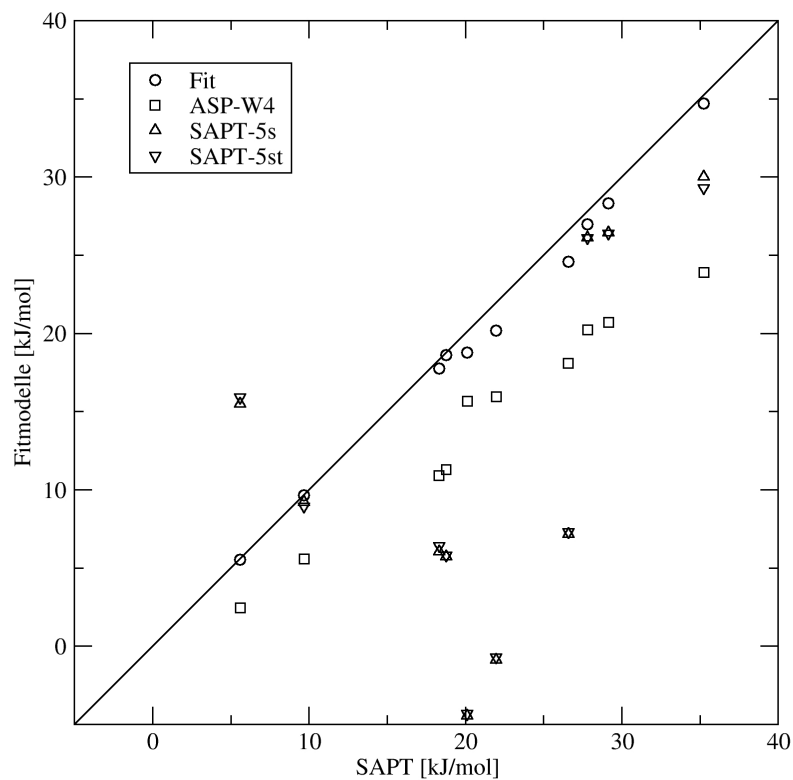


Abbildung 9.4: Test der Vorhersagekraft des Fits der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit wird hier der in Abschnitt 9.1 beschriebene Fit der Austauschwechselwirkungsenergie an ein Stone-Modell mit einem zusätzlichen $1/R$ -Term im Exponenten bezeichnet. Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Die Literaturstellen für die anderen Fitmodelle sind: SAPT-5s: [96], SAPT-5st: [97], ASP-W4: [68].

Tabelle 9.1: Test der Vorhersagekraft des Fits der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit wird hier der in Abschnitt 9.1 beschriebene Fit der Austauschwechselwirkungsenergie an ein Stone-Modell mit einem zusätzlichen $1/R$ -Term im Exponenten bezeichnet. Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103].

Geometrie	SAPT-5st [97]	SAPT-5s [96]	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	29.30	30.01	23.89	34.703	35.239	-0.537
2	26.39	26.46	20.70	28.320	29.142	-0.823
3	26.12	26.13	20.23	26.984	27.807	-0.823
4	7.31	7.17	18.10	24.595	26.571	-1.976
5	-0.69	-0.87	15.95	20.172	21.969	-1.797
6	-4.32	-4.44	15.66	18.788	20.110	-1.322
7	6.43	6.06	10.91	17.769	18.305	-0.536
8	15.91	15.49	2.46	5.546	5.593	-0.047
9	5.82	5.73	11.29	18.604	18.763	-0.159
10	8.94	9.23	5.58	9.635	9.675	-0.040

Energien in kJ/mol. $\Delta = \text{Fit} - \text{SAPT}$.

9.2 Fit der elektrostatischen Austausch-Wechselwirkungsenergie durch Skalierung der Ladungsüberlappung

Die Darstellung der Austauschwechselwirkungsenergie durch Skalierung der Ladungsüberlappung

$$S_{AB} = \int \rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.8)$$

entsprechend

$$E_{exch} = c_{AB} S_{AB}^{K_{AB}} \quad (9.9)$$

wurde von Kim et al. [210] für die Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen vorgeschlagen. Später haben Wheatley et al. [211] einen ähnlichen Ansatz ohne die Potenzierung der Ladungsüberlappung auch für Moleküle getestet.

In dieser Arbeit wurde der Ansatz von Kim et al. entsprechend

$$E_{exch} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} c_a c_b \cdot \text{sign}(S_{ab}) \cdot |S_{ab}|^{K_a + K_b} \quad (9.10)$$

für die Anwendung auf den in Kapitel (8.5.2.1) beschriebenen Dichtefit an Gauß-1s-Funktionen modifiziert. Hierbei ist

$$\text{sign}(S_{ab}) = \begin{cases} -1 & \text{für } S_{ab} < 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9.11)$$

und S_{ab} ist das Überlappungs-Integral über die Ladungsdichten der Gauß-1s-Funktionen, die an Site a von Molekül A und Site b von Molekül B zentriert sind (vgl. Abschnitt 8.5.2.1). Angepasst werden soll hier der Beitrag $E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$ aus dem Energiepartitionierungsschema P2 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1. Passt man die Parameter in diesem Modell direkt

an die absoluten Abweichungen nach einem Leastsquares-Fit an, erhält man die in Tabelle D.9 gezeigten Fitparameter. Der Grund für die Wahl dieser Gewichtung der Abweichungen ist, daß sich bei einer Minimierung der prozentualen Abweichungen vor allem bei kurzen und mittleren Abständen teilweise verhältnismäßig große absolute Abweichungen des Fits bei mittleren und kurzen Abständen ergeben, zumal hier die Energiewerte sehr groß sind und daher hier verhältnismäßig große absolute Abweichungen verhältnismäßig kleine prozentuale Abweichungen bedeuten können. Große Abweichungen in diesem Bereich können jedoch die Beschreibung der wichtigen Region der Potentialmulde um das Minimum herum negativ beeinflussen. Andererseits wäre eine Minimierung der prozentualen Abweichungen ein adäquateres Modell für exponentiell abfallende Funktionen, wie sie hier vorliegen. Daher ist zu erwarten, daß der Fit bei größeren intermolekularen Abständen nicht mehr besonders gut ist. Es läßt sich jedoch allgemein sagen, daß die Austauschwechselwirkungsenergiebeiträge vor allem im kurz- und mittelreichweitigen intermolekularen Abstandsbereich von Bedeutung sind, so daß sich hoffen läßt, daß sich das inkorrekte asymptotische Verhalten des Fits nicht sehr stark bemerkbar macht. Die Fitqualität des Fits, bei dem die absolute Abweichung minimiert wurde, läßt sich für die SAPT-Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche anhand von Abb. 9.5 abschätzen. Die mittlere prozentuale Abweichung dieses Fits beträgt 2.867 % mit einer Standardabweichung von 3.945 % und die mittlere absolute Abweichung 0.2608 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.2289 kJ/mol.

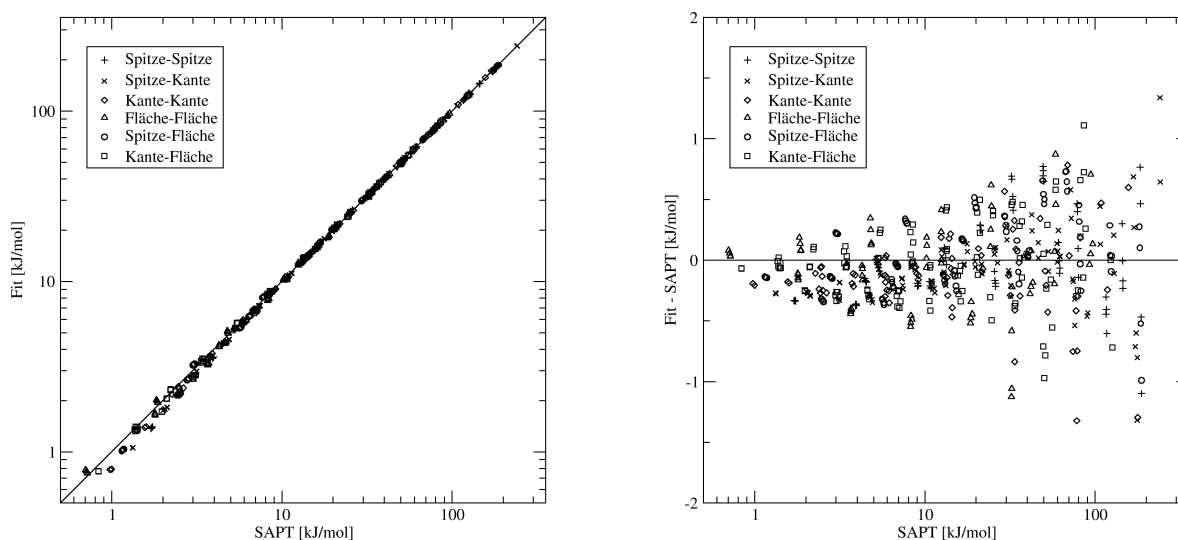


Abbildung 9.5: Qualität der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien, die nach dem skalierten Überlappungs-Modell gefittet wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.000661x - 0.0671$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.9999689$.

Vor allem bei den Geometrien 4-6 nach Smith et al. [113] liefert der Fit mit Abweichungen von 0.822 bis 1.412 kJ/mol nicht besonders gute Ergebnisse (vgl. Tabelle 9.2). Die Ergebnisse dieses Fits für die stationären Punkte der Potentialenergiefläche nach Smith et al. [113] sind aber insgesamt besser als die des Fits nach Formel (9.7) (vgl. Tabelle 9.1). Der in diesem Kapitel beschriebene Fit reproduziert die elektrostatische Austauschenergie besser als das SAPT-5s- und das SAPT-5st-Modell (vgl. Abb. 9.6).

Das Fitmodell nach Formel 9.10 hat geringfügig weniger Parameter (insgesamt 22 Parameter) als das Fitmodell nach Formel (9.7) (insgesamt 26 Parameter) und scheint ein besseres Verhalten an Punkten zu zeigen, die nicht in dem Fit berücksichtigt worden sind.

Tabelle 9.2: Test der Vorhersagekraft des Fits der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit wird hier das in Abschnitt 9.2 beschriebene Fitmodell bezeichnet. Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103].

Geometrie	SAPT-5st [97]	SAPT-5s [96]	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	29.30	30.01	23.89	35.217	35.239	-0.022
2	26.39	26.46	20.70	29.018	29.142	-0.124
3	26.12	26.13	20.23	27.733	27.807	-0.074
4	7.31	7.17	18.10	27.393	26.571	0.822
5	-0.69	-0.87	15.95	23.209	21.969	1.240
6	-4.32	-4.44	15.66	21.522	20.110	1.412
7	6.43	6.06	10.91	18.697	18.305	0.392
8	15.91	15.49	2.46	5.099	5.593	-0.494
9	5.82	5.73	11.29	19.040	18.763	0.277
10	8.94	9.23	5.58	9.780	9.675	0.105

Energien in kJ/mol. $\Delta = \text{Fit} - \text{SAPT}$.

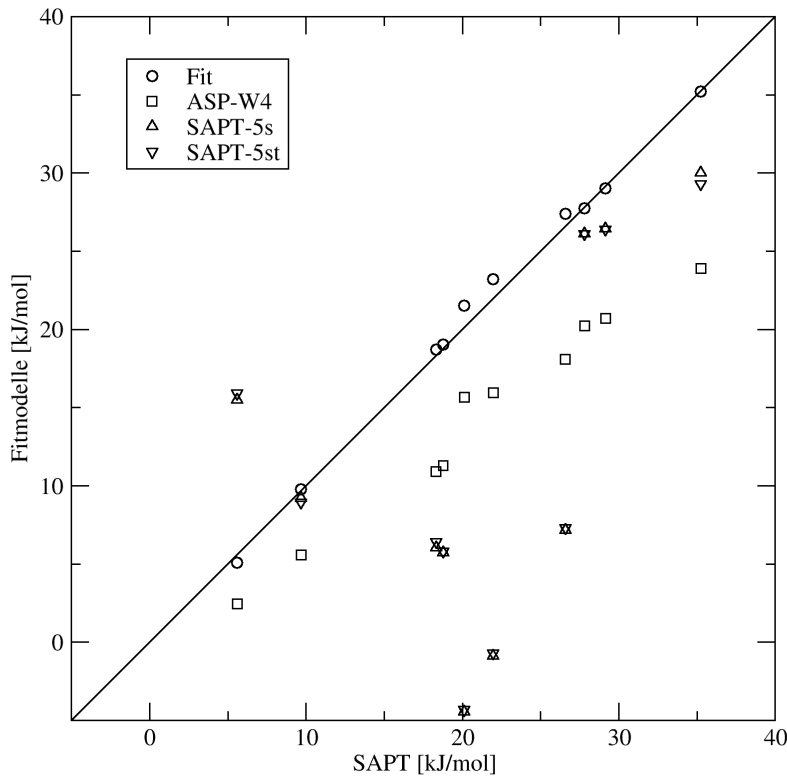


Abbildung 9.6: Test der Vorhersagekraft des Fits der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergien an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit wird das in Abschnitt 9.2 beschriebene Fitmodell bezeichnet. Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Die Literaturstellen für die anderen Fitmodelle sind: SAPT-5s: [96], SAPT-5st: [97], ASP-W4: [68].

Kapitel 10

Die Induktionsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie

10.1 Multipolentwicklung der Induktionsenergien

Laut (3.31) gilt für die Induktionsenergie:

$$E_{ind}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \rho_r^B(00) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_{a \neq 0} \frac{\rho_{r'}^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{\omega_{0a}^A} V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \rho_{r'''}^B(00) - (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B). \quad (10.1)$$

Setzt man hier analog zu (8.42) und (8.43) für V die Multipolentwicklung ein, erhält man:

$$E_{ind}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{l_b m_b} \left(\int d\tau \rho_r^{B(L)}(00) R_{l_b m_b}(\mathbf{r}) \right) \cdot \sum_{l_a m_a} T_{l_b m_b l_a m_a}^{BA} \cdot \sum_{l'_a m'_a} \sum_{a \neq 0} \left(\int d\tau' \int d\tau'' \frac{R_{l_a m_a}(\mathbf{r}') \rho_{r'}^{A(L)}(0a) \rho_{r''}^{A(L)}(a0) R_{l'_a m'_a}(\mathbf{r}'')}{\omega_{0a}^A} \right) \cdot \sum_{l'_b m'_b} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \left(\int d\tau''' R_{l'_b m'_b}(\mathbf{r}''') \rho_{r'''}^{B(L)}(00) \right) - (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B). \quad (10.2)$$

Hierbei bedeutet das hochgestellte (L) bei den Grundzustands- und Übergangsdichten, daß diese die entsprechenden Dichten für ein Molekül sind, das so gedreht wurde, daß dessen lokales Koordinatensystem mit dem globalen Koordinatensystem übereinstimmt. Definiert man die statischen Ladungsdichte-Responsefunktionen analog zu (3.15), also

$$\alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; 0) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{a \neq 0} \frac{\rho_{r'}^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{\omega_{0a}^A}, \quad (10.3)$$

ergibt sich für deren Multipolkomponenten:

$$\alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^A = -\frac{2}{\hbar} \sum_{a \neq 0} \left(\int d\tau' \int d\tau'' \frac{R_{l_a m_a}(\mathbf{r}') \rho_{r'}^{A(L)}(0a) \rho_{r''}^{A(L)}(a0) R_{l'_a m'_a}(\mathbf{r}'')}{\omega_{0a}^A} \right). \quad (10.4)$$

Verwendet man dies und die Definition der Multipole (8.29) in der obigen Gleichung $E_{ind}^{(2)}$, erhält man:

$$E_{ind}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{l_b m_b} \sum_{l_a m_a} \sum_{l'_a m'_a} \sum_{l'_b m'_b} Q_{l_b m_b}^{B(L)} T_{l_b m_b l_a m_a}^{BA} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^A T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} Q_{l'_b m'_b}^{B(L)} + (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B). \quad (10.5)$$

Hat man mehrere über unterschiedliche Sites des Moleküls verteilte Multipolmomente und -polarisierbarkeiten, gilt [212]:

$$E_{ind}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{a, a' \in A} \sum_{b, b' \in B} \sum_{l_b m_b} \sum_{l_a m_a} \sum_{l'_a m'_a} \sum_{l'_b m'_b} Q_{l_b m_b}^{b(L)} T_{l_b m_b l_a m_a}^{ba} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{aa'} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{a'b'} Q_{l'_b m'_b}^{b'(L)} + (a \leftrightarrow b, a' \leftrightarrow b', A \leftrightarrow B), \quad (10.6)$$

wobei a, a' bzw. b, b' die Multipolpositionen in Molekül A bzw. B bezeichnen.

Die Multipolentwicklung der Induktionsenergie für die Summe der SAPT - Energiebeiträge $E_{ind,resp}^{(20)}$ und ${}^t E_{ind}^{(22)}$ ist in [213] angegeben. Läßt man in den Ausdrücken der Art von (10.5) die Summationszeichen weg, läßt sich diese Multipolentwicklung schreiben als:

$$\begin{aligned} E_{ind}^{SAPT} = & \frac{1}{2} Q_{l_b m_b}^{B,HF} T_{l_b m_b l_a m_a}^{BA} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,CHF} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} Q_{l'_b m'_b}^{B,HF} \\ & + \frac{1}{2} Q_{l_b m_b}^{B,HF} T_{l_b m_b l_a m_a}^{BA} {}^t \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT2} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} Q_{l'_b m'_b}^{B,HF} \\ & + \frac{1}{2} Q_{l_b m_b}^{B,HF} T_{l_b m_b l_a m_a}^{BA} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,UCHF} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} Q_{l'_b m'_b}^{B,MBPT2} \\ & + \frac{1}{2} Q_{l_b m_b}^{B,MBPT2} T_{l_b m_b l_a m_a}^{BA} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,UCHF} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} Q_{l'_b m'_b}^{B,HF} \\ & + (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B), \end{aligned} \quad (10.7)$$

wobei $\alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,CHF}$ und $\alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,UCHF}$ die statischen Multipolpolarisierbarkeiten auf coupled Hartree-Fock- ($CHF-$) und uncoupled Hartree-Fock- ($UCHF-$) Niveau sind. ${}^t \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT2}$ ist die “wahre” MP2-Korrelationskorrektur [134, 135] zur statischen Multipolpolarisierbarkeit. $Q_{l_b m_b}^{B,HF}$ sind die Hartree-Fock- und $Q_{l_b m_b}^{B,MBPT2}$ sind die uncoupled MP2-Multipolmomente. Dieser Ausdruck für die Multipolentwicklung von $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{ind}^{(22)}$ wird in dem Multipolanteil von dem in Kapitel 10.4 beschriebenen Fitmodell verwendet.

10.2 Linear-response-induzierte Dichten auf Hartree-Fock-Niveau

Der Induktionsbeitrag $E_{ind}^{(20)}$ läßt sich anschaulich folgendermaßen beschreiben: Gegeben sei ein Monomer A , das durch das elektrostatische Feld von Monomer B , welches eine Summe des Feldes der Kerne von B und des Feldes der Elektronen von B ist, elektronisch deformiert wird. Hierbei macht man die folgende Näherung: Man “schaltet” das Störfeld von Monomer B langsam ein, indem man nicht das gesamte Potential von B , sondern das gesamte Potential von B multipliziert mit einem Faktor λ wirken läßt. “Linear-response” bedeutet nun, daß man für die Elektronendichte von Monomer A , $\rho^A(\lambda)$, die sich in Anwesenheit dieser Störung einstellt, den Ansatz macht:

$$\rho^A(\lambda) = \rho^A(0) + \lambda \cdot \rho_{ind}^A. \quad (10.8)$$

Somit ist die linear-response-Näherung dann eine gute Näherung, wenn diese Gleichung noch für $\lambda = 1$ eine gute Näherung ist. Da $\rho^A(0)$ unabhängig von λ ist ($\rho^A(0)$ ist die Elektronendichte des ungestörten Monomers), erhält man ρ_{ind}^A entsprechend

$$\rho_{ind}^A = \left. \frac{d\rho^A(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \quad (10.9)$$

durch Differentiation von $\rho^A(\lambda)$. Den Induktionsenergiebeitrag zweiter Ordnung für die Polarisation von Monomer A durch Monomer B erhält man dann, wenn man das Produkt des gesamten elektrostatischen Feldes des ungestörten Monomers B mit der linear-response-induzierten Dichte von Monomer A multipliziert und über den gesamten Raum integriert. Anders ausgedrückt erhält man die Induktionsenergie von der Polarisation von A durch B als elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen dem ungestörten Monomer B und ρ_{ind}^A . Um die gesamte Induktionsenergie zweiter Ordnung zu erhalten, ist noch der entsprechende Beitrag der Polarisation von Monomer B durch Monomer A zu addieren. Gelingt es also auf irgendeine Weise, die induzierten Dichten ρ_{ind} zu modellieren, so ist es kein Problem mehr, die Induktionsenergien zu erhalten. In diesem Kapitel soll erläutert werden, wie sich die linear-response-induzierten Dichten auf Hartree-Fock-Niveau für ein Monomer berechnen lassen. Ferner sollen hier die induzierten Dichten auf Hartree-Fock-Niveau des Heliumdimers als Beispiel gezeigt werden, um die Schwierigkeiten bei einer Modellierung der induzierten Dichten aufzuzeigen.

An dieser Stelle muß zunächst die Roothaan-Hartree-Fock-Prozedur für ein geschlossenschaliges molekulares System kurz erläutert werden [214]. Bei geschlossenschaligen Systemen macht man für die Einelektronen-Molekülorbitale, die in die Slaterdeterminante eingesetzt werden, den Ansatz, daß man immer jeweils zwei dieser Molekülorbitale durch ein und dasselbe Raumorbital $\psi(\mathbf{r})$ darstellt, das man einmal mit einer α -Spinfunktion und einmal mit einer β -Spinfunktion multipliziert. Bei der Methode nach Roothaan werden diese Raumorbitale in einen Atomorbital-Basisatz $\{\phi_\mu\}$ entwickelt:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (10.10)$$

Hierbei ist K die Anzahl der Funktionen der Atomorbital-Basis. Das Hartree-Fock-Problem wird gelöst, indem in den Gleichungen

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (10.11)$$

die Orbitalenergien ε_i und Orbital-Entwicklungskoeffizienten $C_{\nu i}$ bestimmt werden (im Folgenden bezeichnen lateinische Indizes Molekülorbitale und griechische Indizes Atomorbitale). Bei der Lösung dieser Gleichungen erhält man eine Anzahl von Orbitalen i , die der Anzahl der Funktionen der Atomorbital-Basis entspricht, wobei allerdings nur die $N/2$ Raumorbitale besetzt sind, die den $N/2$ niedrigsten Orbitalenergien entsprechen.

Im Folgenden seien die in dieser Gleichung vorkommenden Größen erläutert. Für die Herleitung und die Verfahren zur Lösung dieser Gleichung sei auf [214] verwiesen. $S_{\mu\nu}$ ist die Überlappungs-Matrix:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (10.12)$$

Die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ ist

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}).$$

Hierbei läuft die Summe nicht über alle K Orbitale, sondern nur über die $N/2$ besetzten Orbitale. Der Faktor 2 rührt daher, daß immer zwei äquivalente Raumorbitale vorhanden sind (jeweils eines mit α - und β -Spin). Setzt man hier nun (10.10) ein, erhält man:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (10.13)$$

$$= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}). \quad (10.14)$$

Hierbei ist

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (10.15)$$

die Dichtematrix. $F_{\mu\nu}$ in (10.11) ist der sogenannte Fock - Operator:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (10.16)$$

mit der abgekürzten Schreibweise für die Zweielektronenintegrale

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2). \quad (10.17)$$

$H_{\mu\nu}^{core}$ sind die Eielektronenintegrale

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (10.18)$$

$$\begin{aligned} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) T(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left(\sum_A V_A^{core}(\mathbf{r}_1) \right) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \\ &= T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{core} \end{aligned} \quad (10.19)$$

mit (in atomaren Einheiten)

$$T(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2, \quad V_A^{core}(\mathbf{r}_1) = \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|}, \quad (10.20)$$

wobei A den Kern A und Z_A bzw. R_A dessen Ladung bzw. Position bezeichnen. In (10.16) sind

$$J_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda) \quad (10.21)$$

die Coulomb-Matrix und

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (10.22)$$

die Austausch-Matrix, so daß sich (10.16) schreiben läßt als:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + 2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}. \quad (10.23)$$

Damit ist die Notation für die Beschreibung des Verfahrens zur Bestimmung von ρ_{ind} auf Hartree-Fock-Niveau vollständig beschrieben. Es sei zum Hartree-Fock-Verfahren lediglich

noch erwähnt, daß die Gleichungen (10.11) iterativ gelöst werden müssen, da die Koeffizienten $C_{\nu i}$ zur Erstellung der Fock-Matrix über die Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ in (10.16) benötigt werden. Ferner ist die Hartree-Fock-Energie des Systems nicht die Summe der konvergierten Energien der besetzten Orbitale

$$E \neq \sum_a^{N/2} 2\varepsilon_a,$$

sondern

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \quad (10.24)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} (2H_{\mu\nu}^{core} + 2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}). \quad (10.25)$$

Es soll nun also ρ_{ind}^A in dem vollen Dimer-Basissatz berechnet werden. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Man macht eine Hartree-Fock-Rechnung von Monomer B in dem vollen Dimer-Basissatz. Die Matrix des elektrostatischen Potentials von Monomer B , $V_{\mu\nu}^B$, ist

$$V_{\mu\nu}^B = V_{\mu\nu}^{core,B} + 2J_{\mu\nu}^B.$$

Man speichert $V_{\mu\nu}^B$ ab.

2. Man macht eine Hartree-Fock-Rechnung von Monomer A in dem vollen Dimer-Basissatz und speichert $H_{\mu\nu}^{core,A}$ ab.
3. Man wählt $\lambda \approx 0.0001$ und bildet

$$H_{\mu\nu}^{core,A}(\lambda) = H_{\mu\nu}^{core,A} + \lambda V_{\mu\nu}^B.$$

4. Man macht eine Hartree-Fock-Rechnung von Monomer A mit $H_{\mu\nu}^{core,A}(\lambda)$ (in dem vollen Dimer-Basissatz) und speichert $P_{\mu\nu}^A(\lambda)$ ab.
5. Man bildet

$$H_{\mu\nu}^{core,A}(-\lambda) = H_{\mu\nu}^{core,A} - \lambda V_{\mu\nu}^B.$$

6. Man macht eine Hartree-Fock-Rechnung mit $H_{\mu\nu}^{core,A}(-\lambda)$ und speichert $P_{\mu\nu}^A(-\lambda)$ ab.
7. Man bildet die numerische Ableitung

$$P_{\mu\nu,ind}^A = \frac{P_{\mu\nu}^A(\lambda) - P_{\mu\nu}^A(-\lambda)}{2\lambda}$$

und berechnet mit $P_{\mu\nu,ind}^A$ die Dichte ρ_{ind}^A auf einem kubischen Gitter.

Diese Schritte sind bequem mit den Matrix-Operationen von MOLPRO [159] durchzuführen.

Die induzierte Dichte des Heliumdimers entlang der Kern-Kern-Achse ist die durchgezogene Linie in Abbildung 10.1. Man sieht, daß in hohem Maße Elektronendichte auf die Position des anderen Dimers verschoben wird. Dies ist ein übertriebener Effekt, und ein großer Teil dieser Ladungsverschiebung würde durch den entsprechenden Austausch-Induktionsbeitrag wieder rückgängig gemacht. Das Fitten dieser induzierten Dichte mit einer Basis, die nur an dem

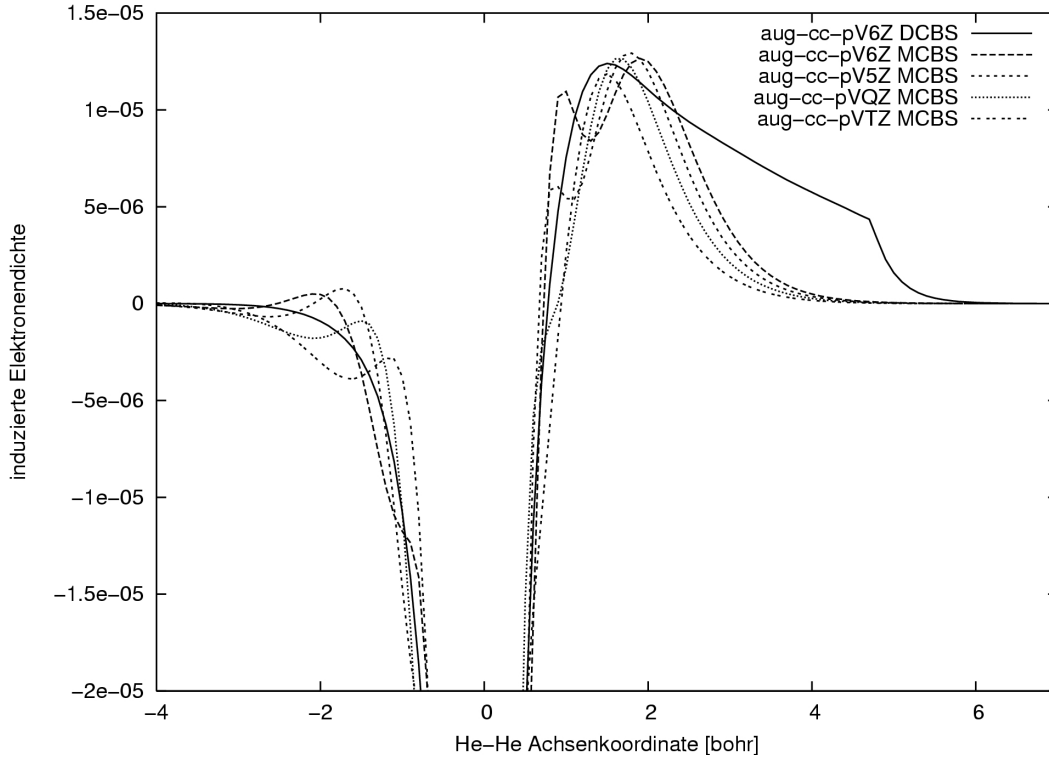


Abbildung 10.1: Linear-response-induzierte Dichte eines Heliumatoms im Feld eines anderen Heliumatoms entlang der Helium-Helium-Achse. Das betreffende Heliumatom befindet sich bei 0 bohr, das Heliumatom, das das Feld darstellt, bei 2.5 Å oder 4.7243 bohr.

gestörten Monomer zentriert ist, ist selbst mit einem sehr großen Slater - oder Gaußfunktions-Fitbasissatz nur mit einem mäßigen Ergebnis möglich. Zudem müsste hier bekannt sein, wie sich die Besetzung der Funktionen des Fitbasissatzes in Abhängigkeit von der Position und Orientierung des anderen Monomers ändert. Im Gegensatz dazu sind die induzierten Dichten in dem dimerzentrierten Basissatz leichter zu fitten, wenn man Fitfunktionen mit nicht allzu großen Drehimpulsquantenzahlen an die Positionen der Atome des Monomers setzt, das die Störung verursacht. Auch hier ist es wieder problematisch, die Besetzung des Fitbasissatzes in Abhängigkeit von der Position und Orientierung des störenden Monomers zu modellieren.

Eine Möglichkeit, mit einem monomerzentrierten Fitbasissatz auszukommen, wäre, die Berechnung von ρ_{ind}^A seinerseits nur in der monomerzentrierten Basis durchzuführen. Dies läßt sich auf Hartree-Fock-Niveau wie folgt durchführen:

- Man führt eine Hartree-Fock-Rechnung von Monomer B in dessen monomerzentriertem Basissatz der Größe K_B durch und speichert die $K_B \times K_B$ -Matrix $P_{\mu\nu}^{B,MC}$ ab.
- Man expandiert die $K_B \times K_B$ -Matrix $P_{\mu\nu}^{B,MC}$ auf eine Matrix der Größe des dimerzentrierten Basissatzes (Dimension $(K_A + K_B) \times (K_A + K_B)$, K_A = Größe des monomerzentrierten Basissatzes von A), indem man $P_{\mu\nu}^{B,MC}$ auf den untersten $K_B \times K_B$ -Block um die Hauptdiagonale der dimerzentrierten Matrix herum positioniert und den Rest der dimerzentrierten Matrix mit Werten von Null auffüllt. Man speichert die expandierte Dichtematrix ab.
- Man führt eine Hartree-Fock-Rechnung von Monomer B in dem dimerzentrierten Basissatz durch, um alle notwendigen Integrale zu erhalten.

- Man überschreibt die Dichtematrix dieser Rechnung mit der expandierten Dichtematrix.
- Man berechnet hiermit $J_{\mu\nu}^{B,DC}$ in dem vollen Dimer-Basissatz.
- Man schneidet aus $J_{\mu\nu}^{B,DC}$ den obersten $K_A \times K_A$ -Block aus, der um die Hauptdiagonale herum liegt. Dies ist die Matrix des Coulomb-Potentials $J_{\mu\nu}^B$ in dem monomerzentrierten Basissatz von A . Auf gleiche Weise bestimmt man $V_{\mu\nu}^{core,B}$ in dem monomerzentrierten Basissatz von A . Mit diesen beiden Matrizen bildet man $V_{\mu\nu}^B = V_{\mu\nu}^{core,B} + 2J_{\mu\nu}^B$.
- Man fährt nun wie bei der dimerzentrierten Rechnung, Punkt 2, fort, benutzt hier aber den monomerzentrierten Basissatz von A .

Die Matrixoperationen von MOLPRO [159] bieten nicht diese Möglichkeiten des Ausschneidens und Expandierens von Matrizen. Dies erledigt ein kleines, selbstgeschriebenes Fortran-Programm, wobei die betreffenden Matrizen von MOLPRO und dem Fortran-Programm wechselseitig abgespeichert und eingelesen werden.

Abbildung (10.1) zeigt die induzierten Dichten in der monomerzentrierten Basis, die mit unterschiedlichen Basissätzen berechnet wurden. Die “Einbuchtungen” in den monomerzentrierten induzierten Dichten kommen scheinbar durch den Versuch des hierfür eigentlich ungeeigneten monomerzentrierten Basissatzes zustande, sich möglichst weit in die Richtung des anderen Monomers polarisieren zu lassen. Diese Abbildung zeigt deutlich, weshalb zur Beschreibung der Induktionsenergien Basisfunktionen an der “Geisterbasis” des anderen Monomers so wichtig sind. Man kann die Differenz der induzierten Dichten in dem dimerzentrierten und dem monomerzentrierten Basissatz als Charge-Transfer-Beitrag auffassen, wie von Stone vorgeschlagen wurde [215] und die monomerzentrierte Induktionsenergie als die eigentliche Induktionsenergie betrachten. Hierzu ist allerdings zu erwähnen, daß eine solche Aufteilung nicht sauber und eindeutig durchzuführen ist und daß diese Aufteilung von der Größe des Basissatzes abhängt bzw. der Anteil der Charge-Transfer-Energie mit der Größe des Basissatzes unphysikalisch abnimmt. Laut [68] und wie auch in dieser Arbeit für das Wasserdimer getestet, läßt sich der Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergiebeitrag durch ein anisotropes, exponentiell abfallendes Fitmodell beschreiben.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieses Abschnitts, daß es ein sehr schwieriges, wenn nicht unmögliches Unterfangen ist, die Induktionsenergie durch Modellierung der induzierten Dichten zu beschreiben.

Eine andere Möglichkeit ist, die statische Dichte-Responsefunktion im monomerzentrierten Basissatz an einen Fitbasissatz zu fitten. Der Test dieses Ansatzes für die uncoupled Hartree-Fock-Induktionsenergie ist im folgenden Kapitel beschrieben.

10.3 Beschreibung der Induktionsenergien durch eine dichtegefittete statische Dichte-Responsefunktion

Die statische Dichte-Responsefunktion (3.15) ist in der uncoupled Hartree-Fock-Näherung (mit reellen Orbitalen, wie schon bei (3.15) erwähnt):

$$\alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', 0) = -2 \sum_{a \neq 0} \frac{\phi_0^A(\mathbf{r}') \phi_a^A(\mathbf{r}') \phi_a^A(\mathbf{r}'') \phi_0^A(\mathbf{r}'')}{\varepsilon_a^A - \varepsilon_0^A}. \quad (10.26)$$

Führt man die Summation über die besetzten Orbitale explizit aus, indem man den Index 0 von ϕ durch den Index des besetzten Orbitals i ersetzt und über i summiert, erhält man:

$$\alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', 0) = -2 \sum_{i \in occ} \sum_{a \in virt} \frac{\phi_i^A(\mathbf{r}') \phi_a^A(\mathbf{r}') \phi_a^A(\mathbf{r}'') \phi_i^A(\mathbf{r}'')}{\varepsilon_a^A - \varepsilon_i^A}. \quad (10.27)$$

Die Übergangsdichten bzw. die Orbitalprodukte $\phi_i^A(\mathbf{r}) \phi_a^A(\mathbf{r})$ lassen sich an einen Fitbasissatz $\{\gamma_D^A\}(\mathbf{r})$ fitten (der Index D ist der Index der einzelnen Basisfunktionen; A signalisiert, daß die Fitbasis zu Monomer A gehört):

$$\phi_i^A(\mathbf{r}) \phi_a^A(\mathbf{r}) = \sum_D d_{ia,D}^A \gamma_D^A(\mathbf{r}). \quad (10.28)$$

Verwendet man dies im Ausdruck für die statische Polarisierbarkeit, folgt:

$$\alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', 0) = \sum_D \sum_E \gamma_D^A(\mathbf{r}') \gamma_E^A(\mathbf{r}'') \sum_{i \in occ} \sum_{a \in virt} -2 \frac{d_{ia,D}^A d_{ia,E}^A}{\varepsilon_a^A - \varepsilon_i^A} \quad (10.29)$$

$$= \sum_D \sum_E \gamma_D^A(\mathbf{r}') \alpha_{DE}^A \gamma_E^A(\mathbf{r}''). \quad (10.30)$$

Laut (3.33) ist die Induktionsenergie:

$$E_{ind}^{(2)} = \frac{1}{2} \rho_r^B(00) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \alpha^A(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', 0) V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \rho_{r'''}^B(00) + (a \leftrightarrow b, A \leftrightarrow B). \quad (10.31)$$

Die Grundzustandsladungsdichte von Monomer B , $\rho_r^B(00)$, läßt sich nun schreiben als (wenn man wieder reelle Orbitale voraussetzt):

$$\rho_r^B(00) = \sum_{i \in occ} \sum_{j \in occ} \phi_i^B(\mathbf{r}) \phi_j^B(\mathbf{r}) + \sum_{K \in B} q_K^B \delta(\mathbf{r}_K - \mathbf{r}), \quad (10.32)$$

wobei q_K^B die Ladung des Kerns K in Monomer B ist. Die Grundzustands-Elektronendichte des Monomers wurde bereits für die Modellierung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien gefittet:

$$\sum_{i \in occ} \sum_{j \in occ} \phi_i^B(\mathbf{r}) \phi_j^B(\mathbf{r}) = \sum_C c_C \gamma_C^B. \quad (10.33)$$

Somit wird $\rho_r^B(00)$ zu:

$$\rho_r^B(00) = \sum_C c_C \gamma_C^B + \sum_{K \in B} q_K^B \delta(\mathbf{r}_K - \mathbf{r}). \quad (10.34)$$

Setzt man dies und den dichtegefiteten Ausdruck für $\alpha(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', 0)$ in den Ausdruck für $E_{ind}^{(2)}$ ein, erhält man:

$$\begin{aligned} E_{ind}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_C \sum_D \sum_E \sum_F c_C^B \gamma_C^B(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \gamma_D^A(\mathbf{r}') \alpha_{DE}^A \gamma_E^A(\mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \gamma_F^B(\mathbf{r}''') c_F^B \\ & + \sum_K \sum_D \sum_E \sum_F q_K^B \delta(\mathbf{r}_K - \mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \gamma_D^A(\mathbf{r}') \alpha_{DE}^A \gamma_E^A(\mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \gamma_F^B(\mathbf{r}''') c_F^B \\ & + \frac{1}{2} \sum_K \sum_D \sum_E \sum_L q_K^B \delta(\mathbf{r}_K - \mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \gamma_D^A(\mathbf{r}') \alpha_{DE}^A \gamma_E^A(\mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \delta(\mathbf{r}''' - \mathbf{r}_L) q_L^B \\ & + (A \leftrightarrow B). \end{aligned} \quad (10.35)$$

Um diesen Ausdruck in eine kompaktere Form zu bringen, seien die Abkürzungen

$$J_{CD}^{BA} = \gamma_C^B(\mathbf{r})V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\gamma_D^A(\mathbf{r}'), \quad (10.36)$$

$$V_{KD}^{BA} = \delta(\mathbf{r}_K - \mathbf{r})V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\gamma_D^A(\mathbf{r}') \quad (10.37)$$

für die Coulomb-Integrale und die Integrale des elektrostatischen Potentials gewählt. Mit diesen Abkürzungen wird der obige Ausdruck für die Induktionsenergie zu:

$$\begin{aligned} E_{ind}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_C \sum_D \sum_E \sum_F c_C^B J_{CD}^{BA} \alpha_{DE}^A J_{EF}^{AB} c_F^A + \sum_K \sum_D \sum_E \sum_F q_K^B V_{KD}^{BA} \alpha_{DE}^A J_{EF}^{AB} c_F^A \\ & + \frac{1}{2} \sum_K \sum_D \sum_E \sum_L q_K^B V_{KD}^{BA} \alpha_{DE}^A V_{EL}^{AB} q_L^B + (A \leftrightarrow B). \end{aligned} \quad (10.38)$$

Dieser Ausdruck ist analog zu dem der multipolentwickelten Induktionsenergie, wobei jedoch zusätzlich die Integrale V und J berechnet werden müssen. Allerdings werden alle der hier vorkommenden Integrale auch für die Berechnung der dichtegefitteten elektrostatischen Wechselwirkungsenergie benötigt, so daß die einmal berechneten und gespeicherten Integrale für beide Energiebeiträge verwendet werden können.

Die dichtegefitteten uncoupled Übergangsdichten wurden durch Einfügen einer print-Anweisung in die Routine `df_trans` von MOLPRO erhalten. Zur Durchführung des Dichtefits der uncoupled Übergangsdichten wurde der Fitbasissatz aus Tabelle D.4 durch weitere Gauß-1s-Funktionen erweitert (vgl. Tab. D.10), vor allem um die Beschreibung der yy-Komponente der uncoupled Dipol-Dipol Polarisierbarkeiten durch den Dichtefit zu verbessern (vgl. Tab. 10.1). Das Problem hierbei ist, daß es keine Kriterien dafür gibt, wie diese zusätzlichen Funktionen gewählt und positioniert werden sollen.

Die Qualität des in Abbildung 10.2 gezeigten Fits des uncoupled Beitrages $E_{ind}^{(20)}$ in dem MC-Basis-Teilsatz ist nicht besonders gut. Dies könnte darauf hindeuten, daß entweder der Fitbasissatz nicht groß genug ist oder daß das Fitkriterium [192, 193] des Density-Fitting-MP2 von MOLPRO für dieses Problem ungeeignet ist.

Die Abbildung 10.3 zeigt die Auftragung der nach (10.38) berechneten uncoupled Induktionsenergien gegen den mit SAPT im monomerzentrierten Basis-Teilsatz erhaltenen Beitrag $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)}$. Die Übereinstimmung ist hier erwartungsgemäß schlecht, da hier uncoupled Induktionsenergien auf Hartree-Fock-Niveau mit coupled Induktionsenergien plus Korrelationsbeitrag verglichen werden. Allerdings stellt sich nun die Frage, inwieweit die Übereinstimmung mit dem erwähnten SAPT Beitrag durch lineare Skalierung der unterschiedlichen Symmetriekomponenten der statischen Gauß-1s-Dichte-Responsefunktion verbessert werden kann. Hat die "linke" Multipolkomponente der statischen Polarisierbarkeit die irreduzible Darstellung Γ_1 und die "rechte" Multipolkomponente die irreduzible Darstellung Γ_2 in der Punktgruppensymmetrie des betreffenden Moleküls, so verschwindet die Polarisierbarkeit nur dann nicht aus Symmetriegründen, wenn das direkte Produkt $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$ die totalsymmetrische irreduzible Darstellung A_1 der Punktgruppe des Moleküls enthält ([163], Kapitel 2.6). Dies ist nur dann der Fall, wenn Γ_1 und Γ_2 gleiche irreduzible Darstellungen sind. Transformiert man also die Koeffizienten c_C des Basissatzes γ_C zu den Koeffizienten $c_{C'}$ des symmetrisierten Basissatzes $\gamma_{C'}$, so bilden die symmetrisierten Gauß-1s-Dichte-Responsekoeffizienten somit eine Blockdiagonalmatrix mit Blöcken der $A1 - A1$, der $A2 - A2$, der $B1 - B1$ und der $B2 - B2$ Dichte-Responsekoeffizienten. Dies sei am Beispiel des ersten Terms von (10.38),

$$\frac{1}{2} \sum_C \sum_D \sum_E \sum_F c_C^B J_{CD}^{BA} \alpha_{DE}^A J_{EF}^{AB} c_F^A,$$

eingehender erläutert. Es sei nun $U_{C'C}$ die unitäre Matrix, die c_C zu $c_{C'}$ transformiert, wobei $c_{C'}$ die Koeffizienten des symmetrisierten Gauß-1s-Basisatzes sind:

$$c_{C'} = \sum_C U_{C'C} c_C. \quad (10.39)$$

Da U unitär ist, gilt

$$U_{C'C}^+ = U_{C'C}^{-1} = U_{CC'}. \quad (10.40)$$

Somit gilt:

$$U^+ U = U U^+ = 1. \quad (10.41)$$

Führt man diese Identität mehrmals in die obige Gleichung ein, erhält man:

$$\frac{1}{2} \sum_{C'} \sum_{D'} \sum_{E'} \sum_{F'} \sum_C \sum_D \sum_E \sum_F \underbrace{c_C^B U_{CC'}}_{c_{C'}^B} \underbrace{U_{C'C} J_{CD}^{BA} U_{DD'}}_{J_{C'D'}^{BA}} \underbrace{U_{D'D} \alpha_{DE}^A U_{EE'}}_{\alpha_{D'E'}^A} \underbrace{U_{E'E} J_{EF}^{AB} U_{FF'}}_{J_{E'F'}^{AB}} \underbrace{U_{F'F} c_F^B}_{c_{F'}^B} \quad (10.42)$$

oder

$$\frac{1}{2} \sum_{C'} \sum_{D'} \sum_{E'} \sum_{F'} c_{C'}^B J_{C'D'}^{BA} \alpha_{D'E'}^A J_{E'F'}^{AB} c_{F'}^B, \quad (10.43)$$

wobei die Striche an den Indizes andeuten, daß es sich um symmetrisierte Größen handelt. Um die erwähnte Skalierung durchzuführen, multipliziert man jeweils alle Elemente des A1-, A2-, B1-, und des B2- Blockes mit einem optimierten Skalierungsfaktor.

Tabelle 10.1: Dipol-Dipol-Polarisierbarkeiten der dichtegefitzten Responsefunktionen der uncoupled Hartree-Fock-Polarisierbarkeiten in atomaren Einheiten. Die Polarisierbarkeiten beziehen sich auf ein Wassermolekül, das in der xz-Ebene liegt und dessen C_2 -Achse mit der z-Achse übereinstimmt.

Polarisierbarkeits - Komponente	Polarisierbarkeiten der gefitzten Responsefunktion	uncoupled HF Polarisierbarkeiten
xx	-7.980	-8.038
yy	-6.402	-6.240
zz	-7.297	-7.373

Tabelle 10.2 zeigt die an den SAPT-Beitrag $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{ind}^{(22)}$ (Bestandteil der Energiepartitionierung P1 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1) gefitteten Skalierungsfaktoren und Abbildung 10.4 die Qualität des Fittes. Man sieht, daß dieser eine ähnliche Qualität hat wie der unskalierte Fit gegenüber $E_{ind}^{(20)}$. So ist die mittlere absolute prozentuale Abweichung des skalierten Fits von $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{ind}^{(22)}$ 11.543 % mit einer Standardabweichung von 9.025 %, und für den unskalierten Fit ist die mittlere absolute prozentuale Abweichung von $E_{ind}^{(20)}$ 13.838 % mit einer Standardabweichung von 9.466 %. Die entsprechende mittlere absolute Abweichung ist 0.6293 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 1.204 kJ/mol für den skalierten Fit und 0.4730 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.9010 kJ/mol für den unskalierten Fit. Somit ist die Qualität dieser beiden Modelle nicht ausreichend. Da die Matrix α_{DE} in (10.38) symmetrisch und damit diagonalisierbar ist, wäre es als weitere Möglichkeit denkbar, für U die Matrix zu verwenden, die α_{DE} diagonalisiert und jeden Eigenvektor einzeln zu skalieren. Allerdings hätte dieses Induktionsmodell so viele Parameter wie Basisfunktionen, also in

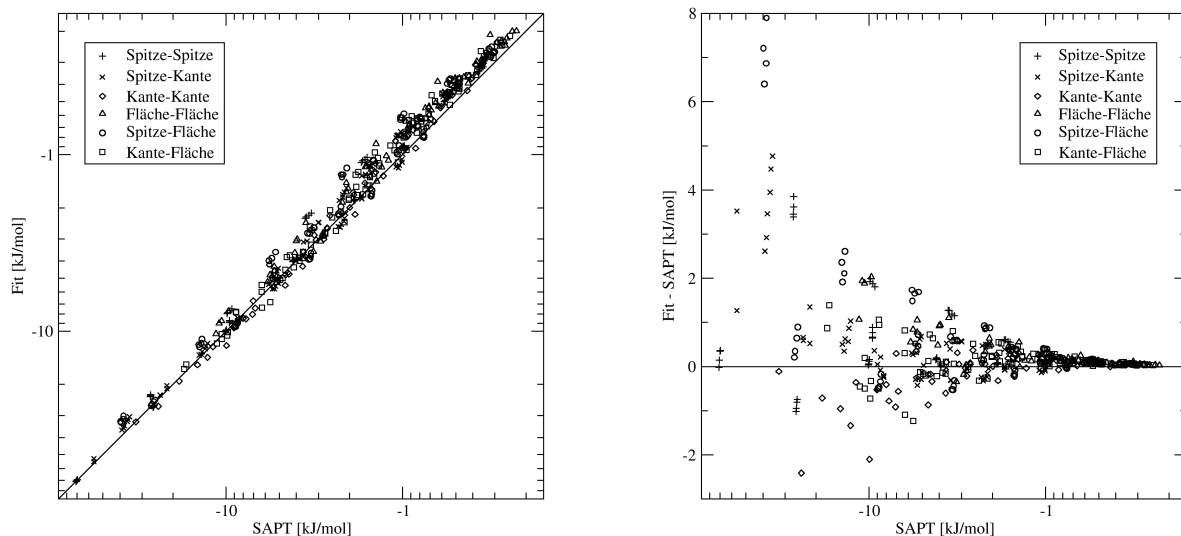


Abbildung 10.2: Induktionsenergien, die mit der dichtegefitzten statischen Dichte-Responsefunktion berechnet wurden, im Vergleich zu $E_{ind}^{(20)}$ von SAPT im monomerzentrierten Basis-Teilsatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9539x + 0.0831$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99617$.

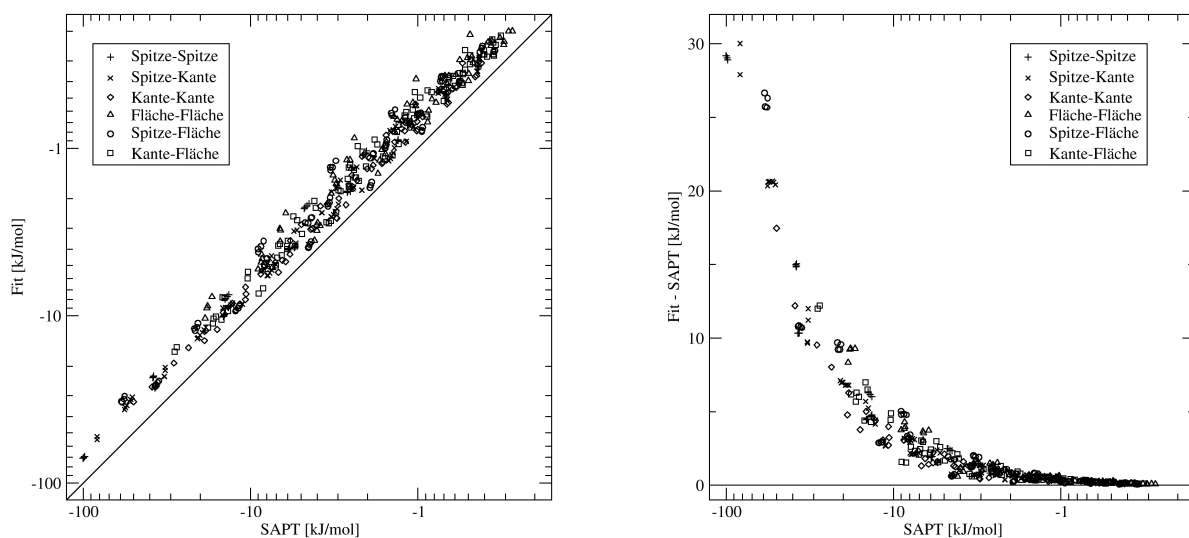


Abbildung 10.3: Induktionsenergien, die mit der dichtegefitzten statischen Dichte-Responsefunktion berechnet wurden, im Vergleich zu $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)}$ von SAPT im monomerzentrierten Basis-Teilsatz. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.656x + 0.106$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99432$.

Tabelle 10.2: Skalierungsfaktoren der unterschiedlichen Symmetrieklassen der blockdiagonalisierten statischen Gauß-1s-Dichte-Responsekoeffizienten.

Symmetrie - Klasse	Anzahl der Basisfunktionen	Skalierungsfaktor
A1	59	1.485188733351
A2	5	1.420513156002
B1 (xz)	38	1.353648140080
B2 (yz)	9	1.832187962877

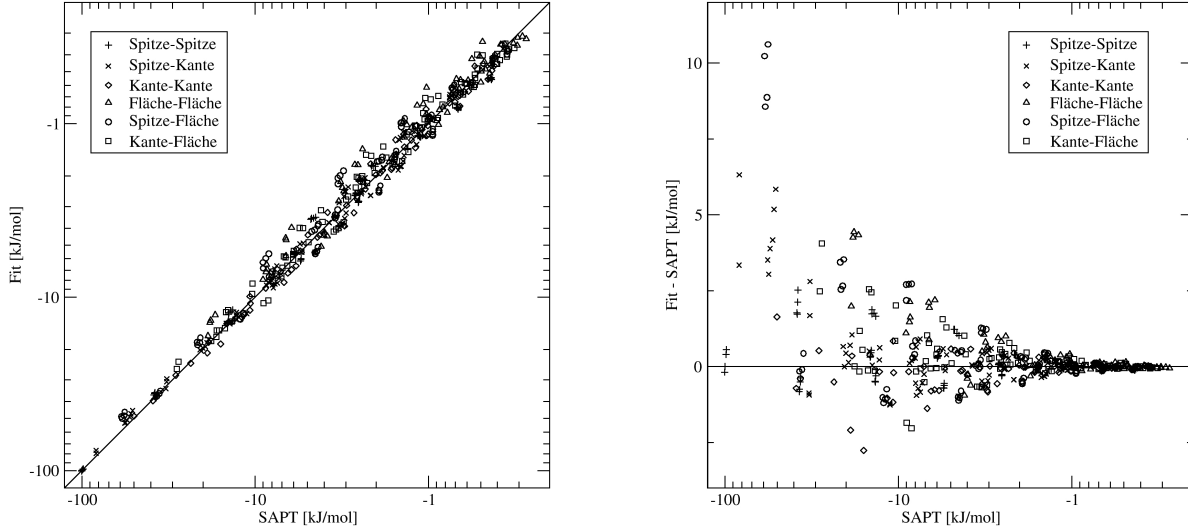


Abbildung 10.4: Induktionsenergien, die mit der dichtegefiteten statischen Dichte-Responsefunktion berechnet wurden, im Vergleich zu $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)}$ von SAPT im monomerzentrierten Basis-Teilsatz. Die unterschiedlichen Symmetrieblocks der statischen Dichte-Responsefunktion wurden wie im Text beschrieben mit optimierten Faktoren multipliziert. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9543x - 0.0146$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99672$.

diesem Fall 111 Parameter, was für einen Fit an 472 Punkte zu viel ist. Ferner müßte bei Fits, wie sie in diesem Kapitel beschrieben sind, durch Anwendung von Zwangsbedingungen gewährleistet werden, daß die skalierte Dichtekoeffizienten-Responsematrix in gewissen Grenzen die Multipol-Multipol-Polarisierbarkeiten des Moleküls wiedergibt.

10.4 Modellierung der austauschkorrigierten Induktionsenergien durch eine gedämpfte Multipolentwicklung plus zusätzliche exponentiell abfallende Funktionen

Die ursprüngliche Absicht dieser Arbeit war es, die Einzelbeiträge zur Induktionsenergie in der folgenden Aufteilung zu fitten (Partitionierung aus Kap. 7 und Tabelle 7.1): Die Austauschenergiebeiträge zu Induktionsenergie $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ und ${}^tE_{exch-ind}^{(22)}$ sollten zusammen mit den Austauschenergiebeiträgen der elektrostatischen- und der Dispersionswechselwirkungsenergie zu einer Gesamt-Austauschenergie aufaddiert werden. Der Fit dieser Gesamt-Austauschenergie wird in Kapitel 9.1 beschrieben. Von der in einem DC+b- oder in diesem Fall in einem MC+f-Basis-Teilsatz berechneten Induktionsenergie sollte die Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie subtrahiert werden, die die Differenz der Induktionsenergie in dem DC+b- bzw. MC+f-Basis-Teilsatz und der Induktionsenergie in dem MC-Basis-Teilsatz ist (zur Bezeichnung der Basis-Teilsätze vgl. Kap. 5.2). Diese Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie läßt sich, wie auch δ_{int}^{HF} , wenn auch im letzteren Fall nicht asymptotisch korrekt und auch nicht sehr genau, durch ein anisotropes exponentiell abfallendes Fitmodell nach Stone mit zusätzlichem isotropen $1/R$ -Term im Exponenten darstellen (vgl. Kap. 9.1). Ein solcher Fit wird für die Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie in Kapitel 10.6 und für δ_{int}^{HF} in Kapitel 10.5 beschrieben. Als zu fittende Beiträge verbleiben dann noch die Induktionsenergie in dem MC-Basis-Teilsatz, $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ und $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$. Der Fit $E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$ wird in Kapitel 8.5.2.1 beschrieben und der Fit der Dispersionsenergien $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$ ist bekanntermaßen kein großes Problem. Das gesamte hier beschriebene Aufteilungsschema der intermolekularen Wechselwirkungsenergie in Potentialenergieflächen der Einzelbeiträge scheitert daran, daß alle Versuche, die MC-Induktionsenergie durch ein Fitmodell zu beschreiben, fehlschlügen.

Von den für die Induktionsenergie zur Verfügung stehenden Fitmodellen ist die Beschreibung der Induktionsenergien durch eine dichtegefitete statische Dichte-Responsefunktion (vgl. Kap. 10.3) erfolglos geblieben. Damit verbleiben noch gedämpfte Multipolentwicklungen, die sich um anisotrope exponentiell abfallende Funktionen erweitern lassen, um die exponentiell abfallenden Beiträge zur Induktionsenergie zu beschreiben. An dieser Stelle ist jedoch nicht nur das Fitmodell selbst zu überdenken, sondern auch, wie die Einzelterme der Induktionsenergie zu Beiträgen zu kombinieren sind, die sich möglichst gut durch Fitmodelle beschreiben lassen. Wie schon in Kapitel 10.2 am Beispiel des Heliumdimers diskutiert und in Abb. 10.1 gezeigt, ist in der $E_{ind,resp}^{(20)}$ -Energie in dem dimerzentrierten Basis-Teilsatz ein großer Anteil von Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie vorhanden, wobei die Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie wieder als Differenz von $E_{ind,resp}^{(20)}$ in dem dimerzentrierten und dem monomerzentrierten Basis-Teilsatz interpretiert wird. In Wirklichkeit ist nicht zu erwarten, daß ein Heliumatom durch ein anderes, neutrales Heliumatom stark polarisiert wird oder daß ein merklicher Charge-Transfer auftritt. Dadurch, daß bei der Polarisierung

tionsreihe der symmetrieadaptierten Störungstheorie intermolekulare Austauscheffekte nicht berücksichtigt werden, tritt in $E_{ind,resp}^{(20)}$ ein artifizierter Charge-Transfer-Beitrag bzw. eine artifizelle Überpolarisation der Wellenfunktion des gestörten Monomers auf, was durch einen entsprechenden Anteil von $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ ausgeglichen wird. Weitere Anzeichen für eine solche Tendenz der Austausch-Induktionsenergie, eine artifizelle Charge-Transfer-Dichte bzw. eine artifizelle Überpolarisation der Monomerwellenfunktion auszugleichen, sind z.B., daß sich die Effekte auf $E_{ind,resp}^{(20)}$ und $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ bei Verschiebung oder Hinzufügen der Bondfunktionen oder bei Vergrößerung des Basissatzes gegenseitig aufheben.

Aus diesem Grund könnte es somit vorteilhaft sein, die Induktionsenergien zusammen mit den Austausch-Induktionsenergien zu fitten. δ_{int}^{HF} , das die Induktionsenergiebeiträge und Austausch-Induktionsenergiebeiträge höherer Ordnung enthält, könnte hierbei in den Fit miteinbezogen werden. Somit wurde hier die Summe $E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF}$ gefittet, welche im Folgenden auch als "austauschkorrigierte Induktionsenergie" oder $E_{ind+exch}$ bezeichnet wird (vgl. Partitionierung P2 aus Kap. 7 und Tab. 7.1). Bei diesem Modell verwendet man die SAPT-konforme, am Sauerstoffatom zentrierte Multipolentwicklung der Induktionsenergie $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)}$ (10.7), wobei man die $1/R$ -Terme in den elektrostatischen Wechselwirkungstensoren gemäß (8.50) durch gedämpfte Funktionen ersetzt. Die für diese Multipolentwicklung benötigten Multipolmomente und statischen Multipolpolarisierbarkeiten wurden mit dem POLCOR-Programmpaket [216] berechnet. Zu diesem gedämpften Multipolanteil werden mit dem intermolekularen Abstand exponentiell abfallende, an den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen zentrierte Funktionen entsprechend (9.7) addiert, die dem Stone-Modell für die intermolekulare Austauschwechselwirkungsenergie mit einem zusätzlichen $1/R$ -Term im Exponenten entsprechen.

Durch Minimieren der absoluten prozentualen Abweichung dieses Modelles zum beschriebenen austauschkorrigierten Induktionsbeitrag $E_{ind+exch}$ mit Hilfe der in Kap. F.2 beschriebenen Simulated-Annealing-Routine wurden die in Tabelle D.11 aufgelisteten Parameter erhalten. Die Berechnung und Wahl der 472 Dimer-Geometrien auf der intermolekularen Potentialenergiefläche wird in Kap. 5.2 beschrieben.

Die Qualität dieses Fits an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche läßt sich anhand von Abb. 10.5 abschätzen. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung dieses Fits ist 3.411 % mit einer Standardabweichung von 3.489 % und die mittlere absolute Abweichung ist 0.2013 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.4751 kJ/mol. Damit zeigt dieser Fit an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche eine befriedigende Qualität. An Tabelle 10.3 und Abb. 10.6 läßt sich die Vorhersagekraft dieses Fits an den 10 stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche nach Smith et al. [113] abschätzen. Die absoluten Abweichungen von den SAPT-Werten sind vor allem an den stationären Punkten Nr. 1-5 mit 0.47-1.08 kJ/mol verhältnismäßig groß. Bei den anderen stationären Punkten sind die absoluten Abweichungen kleiner als 0.21 kJ/mol. Anhand von Abb. 10.6 sieht man allerdings, daß der hier beschriebene Fit die austauschkorrigierte Induktionsenergie im Vergleich zu der ASP-W4-Potentialenergiefläche [68] recht gut reproduziert.

10.5 Fit der supermolekularen Korrektur zur Hartree-Fock-Energie

Als Bestandteil der Energiepartitionierung P1 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1 soll hier der Fit von δ_{int}^{HF} beschrieben werden.

δ_{int}^{HF} läßt sich nach dem Ausdruck für die intermolekulare Austauschwechselwirkungsenergie

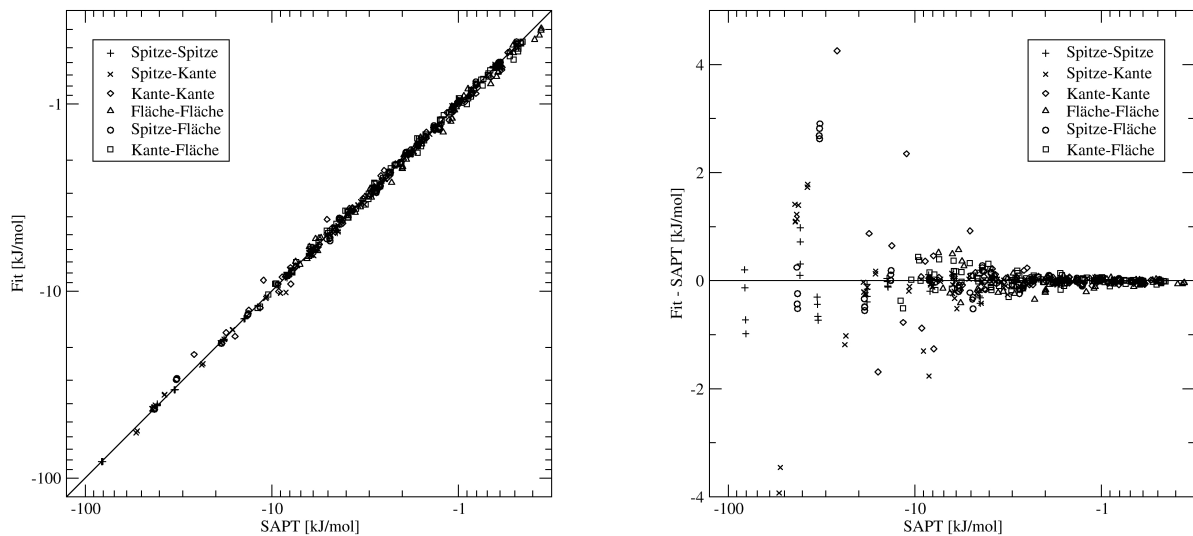


Abbildung 10.5: Qualität der austauschkorrigierten Induktionsenergien $E_{ind+exch}$, die durch eine gedämpfte Multipolentwicklung am Sauerstoffatom plus exponentiell abfallende Funktionen an allen Atomen modelliert wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.99691x - 0.0132$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999011$.

Tabelle 10.3: Test der Vorhersagekraft des Fits der austauschkorrigierten Induktions-Wechselwirkungsenergien $E_{ind+exch}$ an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 10.4 beschriebene Modell bezeichnet.

Geometrie	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	-6.74	-11.899	-11.005	-0.894
2	-5.74	-10.369	-9.316	-1.053
3	-5.51	-9.549	-9.007	-0.542
4	-3.68	-4.119	-5.203	1.084
5	-3.51	-3.934	-4.408	0.474
6	-3.44	-3.990	-4.087	0.097
7	-2.08	-2.382	-2.574	0.192
8	-0.53	-0.690	-0.684	-0.005
9	-2.76	-2.939	-3.153	0.214
10	-1.69	-1.843	-1.854	0.011

Energien in kJ/mol. $\Delta = Fit - SAPT$.

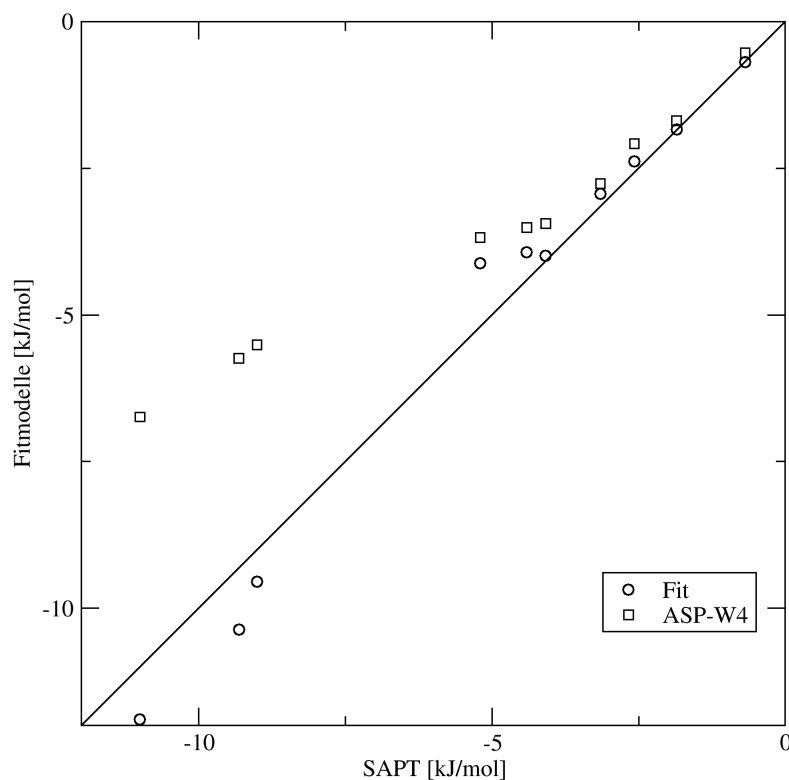


Abbildung 10.6: Test der Vorhersagekraft des Fits der austauschkorrigierten Induktions-Wechselwirkungsenergien $E_{ind+exch}^{(20)}$ an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 10.4 beschriebene Modell bezeichnet. Literaturstellen für die anderen Fitmodelle: ASP-W4: [68].

von Stone mit einem zusätzlichen $1/R$ - Term im Exponenten (9.7) fitten. Hierbei wurden die prozentualen Abweichungen mit Hilfe der in Anhang F.2 beschriebenen Simulated-Annealing-Routine minimiert.

Betrachtet man die Korrelationsdiagramme der Fits von δ_{int}^{HF} (vgl. Abb. 10.7), so fällt auf, daß hier die Fitqualität insgesamt schlechter ist als bei den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Fits. So ist die mittlere absolute prozentuale Abweichung dieses Fits 5.011 % mit einer Standardabweichung von 4.950 %, während die mittlere absolute Abweichung 0.1199 kJ/mol ist mit einer Standardabweichung von 0.3910 kJ/mol. Damit hat dieser Fit (vor allem wegen der kleinen mittleren absoluten Abweichungen) eine befriedigende, aber nicht besonders gute Qualität. Dies ist nicht sehr verwunderlich, da hier ein exponentiell abfallendes Potential verwendet wurde, was vor allem bei größeren Abständen nicht mehr stimmen kann, denn δ_{int}^{HF} besteht vor allem aus Induktionsbeiträgen höherer Ordnung, die bei größeren Abständen nicht exponentiell, sondern wie $\frac{1}{R^n}$ abfallen. Die Mängel bei größeren Abständen, d. h. kleineren Werten von δ_{int}^{HF} , werden deutlich sichtbar im logarithmischen Korrelationsdiagramm des Fits von δ_{int}^{HF} , Abb. 10.7. Da jedoch die Werte von δ_{int}^{HF} insgesamt klein sind, sind die Werte der absoluten Abweichungen des Fits ebenfalls klein, so daß durch diese Defizite des δ_{int}^{HF} -Fits keine wesentliche Beeinträchtigung der Qualität der Potentialenergiefläche der Summe der einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge zu befürchten ist.

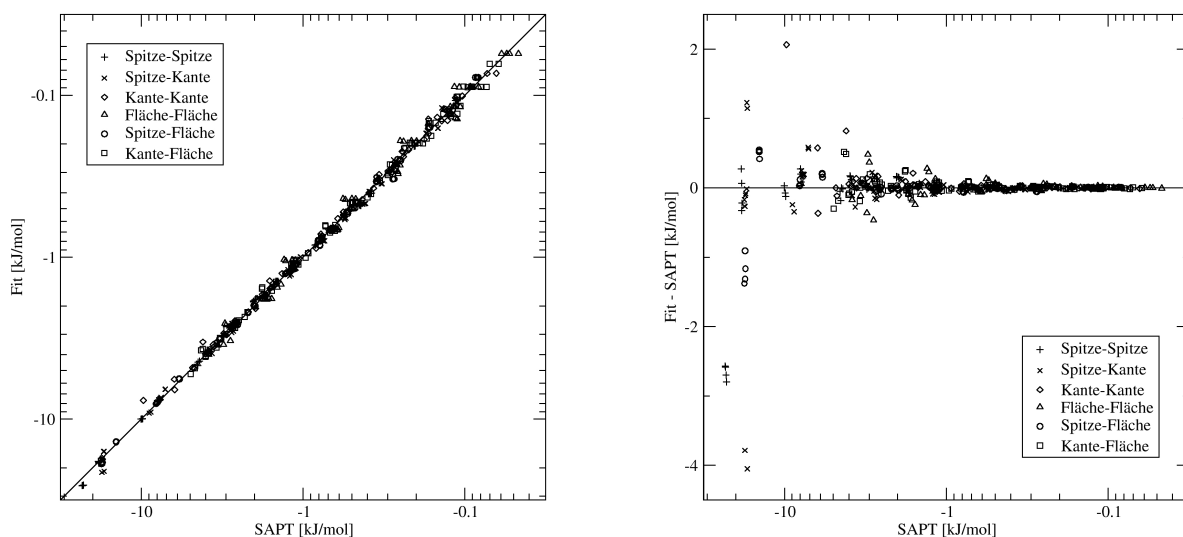


Abbildung 10.7: Fit von δ_{int}^{HF} nach dem Ansatz von Stone für Austauschenergiebeiträge, erweitert um einen $1/R$ -Term im Exponenten. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.0390x + 0.0735$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99648$

10.6 Fit des Charge-Transfer-Beitrages

Als Bestandteil der Energiepartitionierung P1 aus Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1 soll hier die Modellierung des Charge-Transfer-Energiebeitrages, E_{CT} , beschrieben werden.

Der Charge-Transfer-Beitrag läßt sich in leichter Modifikation des Modells von Millot et al. [68] nach dem Ausdruck für die intermolekulare Austauschwechselwirkungsenergie von Stone mit einem zusätzlichen $1/R$ -Term im Exponenten (9.7) fitten. Die Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie wurde analog zu [215] durch Subtraktion der monomerzentrierten

Induktionsenergien von den dimerzentrierten bzw. MC+f-Induktionsenergien berechnet:

$$E_{CT} = E_{ind,resp}^{(20)}(MC + f) + {}^tE_{ind}^{(22)}(MC + f) - E_{ind,resp}^{(20)}(MC) - {}^tE_{ind}^{(22)}(MC). \quad (10.44)$$

Eine Erklärung der Notation für Basis-Teilsätze findet man in Kap. 5.2. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle D.13 gezeigt. Die Qualität des Fits an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche läßt sich anhand Abb. 10.8 abschätzen. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung dieses Fits ist 1.867 % mit einer Standardabweichung von 1.735 %, während die mittlere absolute Abweichung 0.09769 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 1.735 kJ/mol ist. Somit zeigt dieser Fit sehr gute Resultate.

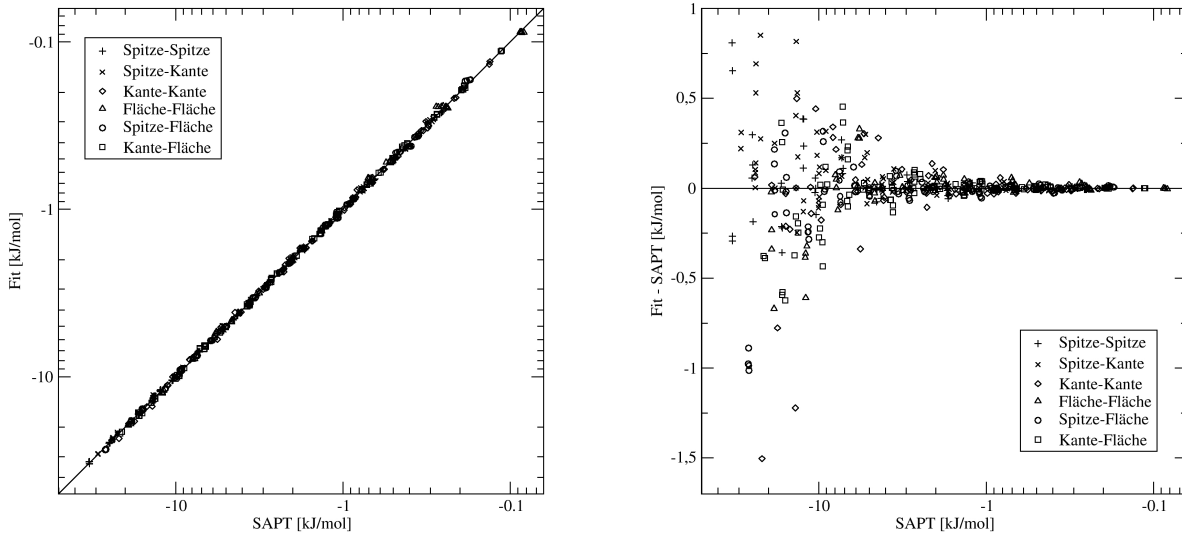


Abbildung 10.8: Fit der Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie nach dem Ansatz von Stone für Austauschenergiebeiträge, erweitert um einen $1/R$ -Term im Exponenten. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00342x + 0.0165$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999560$.

Kapitel 11

Die Dispersionsbeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie

11.1 Multipolentwicklung der Dispersionsenergien

Laut (3.36) ist die Dispersionsenergie:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \frac{2}{\pi} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \int_0^\infty d\omega \left\{ \frac{\omega_{0a}^A \rho_r^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{(\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2} \cdot \frac{\omega_{0b}^B \rho_{r'}^B(0b) \rho_{r'''}^B(b0)}{(\omega_{0b}^B)^2 + \omega^2} \right\}. \quad (11.1)$$

Setzt man hier analog zu (8.42) und (8.43) für V die Multipolentwicklung ein, erhält man:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \frac{2}{\pi} \sum_{l_a m_a} \sum_{l_b m_b} \sum_{l'_a m'_a} \sum_{l'_b m'_b} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \cdot \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \int_0^\infty d\omega \left\{ \frac{\omega_{0a}^A \left(\int d\tau R_{l_a m_a}(\mathbf{r}) \rho_r^{A(L)}(0a) \right) \left(\int d\tau'' R_{l'_a m'_a}(\mathbf{r}'') \rho_{r''}^{A(L)}(a0) \right)}{(\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2} \cdot \frac{\omega_{0b}^B \left(\int d\tau' R_{l_b m_b}(\mathbf{r}') \rho_{r'}^{B(L)}(0b) \right) \left(\int d\tau''' R_{l'_b m'_b}(\mathbf{r}''') \rho_{r'''}^{B(L)}(b0) \right)}{(\omega_{0b}^B)^2 + \omega^2} \right\}. \quad (11.2)$$

Hierbei bedeutet das hochgestellte (L) bei den Übergangsdichten, daß diese die entsprechenden Dichten für ein Molekül sind, das so gedreht wurde, daß dessen lokales Koordinatensystem parallel zum globalen Koordinatensystem liegt. Definiert man die dynamischen Ladungsdichte-Responsefunktionen analog zu (3.14), also

$$\alpha^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; i\omega) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{a \neq 0} \frac{\omega_{0a}^A \rho_r^A(0a) \rho_{r''}^A(a0)}{(\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2},$$

ergibt sich für diese

$$\alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^A(i\omega) = -\frac{2}{\hbar} \frac{\omega_{0a}^A \left(\int d\tau R_{l_a m_a}(\mathbf{r}) \rho_r^{A(L)}(0a) \right) \left(\int d\tau'' R_{l'_a m'_a}(\mathbf{r}'') \rho_{r''}^{A(L)}(a0) \right)}{(\omega_{0a}^A)^2 + \omega^2}, \quad (11.3)$$

so daß für die multipolentwickelten Dispersionsenergien folgt:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \left\{ \sum_{l_a m_a} \sum_{l_b m_b} \sum_{l'_a m'_a} \sum_{l'_b m'_b} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^A(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^B(i\omega) \right\}. \quad (11.4)$$

Hat man mehrere, über unterschiedliche Sites des Moleküls verteilte, dynamische Multipolpolarisierbarkeiten, gilt [217]:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \left\{ \sum_{a,a' \in A} \sum_{b,b' \in B} \sum_{l_a m_a} \sum_{l_b m_b} \sum_{l'_a m'_a} \sum_{l'_b m'_b} T_{l_a m_a l_b m_b}^{ab} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{a'b'} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{aa'}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{bb'}(i\omega) \right\}. \quad (11.5)$$

Definiert man nun

$$S_{l_a m_a l'_b m'_b}^{ab'}(\omega) = \sum_{a'} \sum_{l'_a m'_a} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{aa'}(i\omega) T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{a'b'}, \quad (11.6)$$

$$S_{l'_b m'_b l_a m_a}^{b'a}(\omega) = \sum_b \sum_{l_b m_b} \alpha_{l'_b m'_b l_b m_b}^{b'b}(i\omega) T_{l_b m_b l_a m_a}^{ba} \quad (11.7)$$

$$= \sum_b \sum_{l_b m_b} \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{bb'}(i\omega) T_{l_a m_a l_b m_b}^{ab}, \quad (11.8)$$

folgt für die multipolentwickelte Dispersionsenergie:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \left\{ \sum_{a \in A} \sum_{l_a m_a} \sum_{b' \in B} \sum_{l'_b m'_b} S_{l_a m_a l'_b m'_b}^{ab'}(\omega) S_{l'_b m'_b l_a m_a}^{b'a}(\omega) \right\}. \quad (11.9)$$

Das Integral in diesem Ausdruck läßt sich gut durch numerische Gauß-Chebyshev-Integration berechnen:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{j=1}^M W(\omega_j) \sum_{a \in A} \sum_{l_a m_a} \sum_{b' \in B} \sum_{l'_b m'_b} S_{l_a m_a l'_b m'_b}^{ab'}(\omega_j) S_{l'_b m'_b l_a m_a}^{b'a}(\omega_j) \quad (11.10)$$

mit

$$\omega_j = \cot \left(\pi \frac{2j-1}{4M} \right), \quad W(\omega_j) = \frac{2\pi}{4M \sin^2(\pi(2j-1)/(4M))} \quad (11.11)$$

und M als Zahl der Integrationsstellen.

Der Ausdruck für die Summe von $E_{disp}^{(20)}$ und $\varepsilon_{disp}^{(2)}$ (2) auf Multipol-Niveau ist in [213] angegeben. Läßt man in den Ausdrücken der Art von (11.4) die Integrations- und Summationszeichen weg, läßt sich diese Multipolentwicklung schreiben als:

$$\begin{aligned} E_{disp}^{SAPT} = & -\frac{\hbar}{2\pi} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,UCHF}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{B,UCHF}(i\omega) \\ & -\frac{\hbar}{2\pi} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,UCHF}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{B,MBPT1}(i\omega) \\ & -\frac{\hbar}{2\pi} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT1}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{B,UCHF}(i\omega) \\ & -\frac{\hbar}{2\pi} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT1}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{B,MBPT1}(i\omega) \\ & -\frac{\hbar}{2\pi} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,UCHF}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{B,MBPT2}(i\omega) \\ & -\frac{\hbar}{2\pi} T_{l_a m_a l_b m_b}^{AB} T_{l'_a m'_a l'_b m'_b}^{AB} \alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT2}(i\omega) \alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{B,UCHF}(i\omega). \end{aligned} \quad (11.12)$$

Hierbei sind $\alpha_{l_b m_b l'_b m'_b}^{A,UCHF}$ die uncoupled Hartree-Fock-, $\alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT1}$ und $\alpha_{l_a m_a l'_a m'_a}^{A,MBPT2}$ die MP1- und MP2-dynamischen Polarisierbarkeiten, die SAPT-konform ohne relaxierte Orbitale berechnet wurden.

11.2 Modellierung der Dispersionsenergien durch eine gedämpfte Multipolentwicklung plus zusätzliche exponentiell abfallende Funktionen

Das hier verwendete Fitmodell ähnelt stark dem Fitmodell für die Induktionsenergie und läßt sich beschreiben durch eine am Sauerstoff zentrierte SAPT-konforme Multipolentwicklung der Dispersionsenergie (11.12), bei der die $1/R$ -Terme in den elektrostatischen Wechselwirkungstensor durch die gedämpften Funktionen (8.50) ersetzt wurden. Die hierzu benötigten dynamischen Multipol-Polarisierbarkeiten wurden mit dem POLCOR - Programmpaket [216] berechnet. Zusätzlich hierzu werden exponentiell abfallende Funktionen der Form (9.7) an den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen zentriert.

Das hier beschriebene Fitmodell bezieht sich auf die Summe der SAPT-Energiebeiträge $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$ (vgl. Erläuterungen zu Formel (11.12)), welche Bestandteil der in Kapitel 7 bzw. Tabelle 7.1 beschriebenen Energiepartitionierung P1 ist. Minimiert man mit Hilfe der in Anhang F.2 beschriebenen Simulated-Annealing-Routine die absolute prozentuale Abweichung des hier beschriebenen Fitmodells von SAPT-Punkten auf der intermolekularen Potentialenergiefläche für $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$, erhält man die in Tabelle (D.14) aufgelisteten Parameter. Die Qualität dieses Fits an den SAPT-Punkten auf der intermolekularen Potentialenergiefläche läßt sich anhand von Abbildung 11.1 abschätzen. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung dieses Fits ist 1.078 % mit einer Standardabweichung von 1.096 % und die mittlere absolute Abweichung ist 0.1511 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.2698 kJ/mol. Damit ist dieser Fit von sehr guter Qualität.

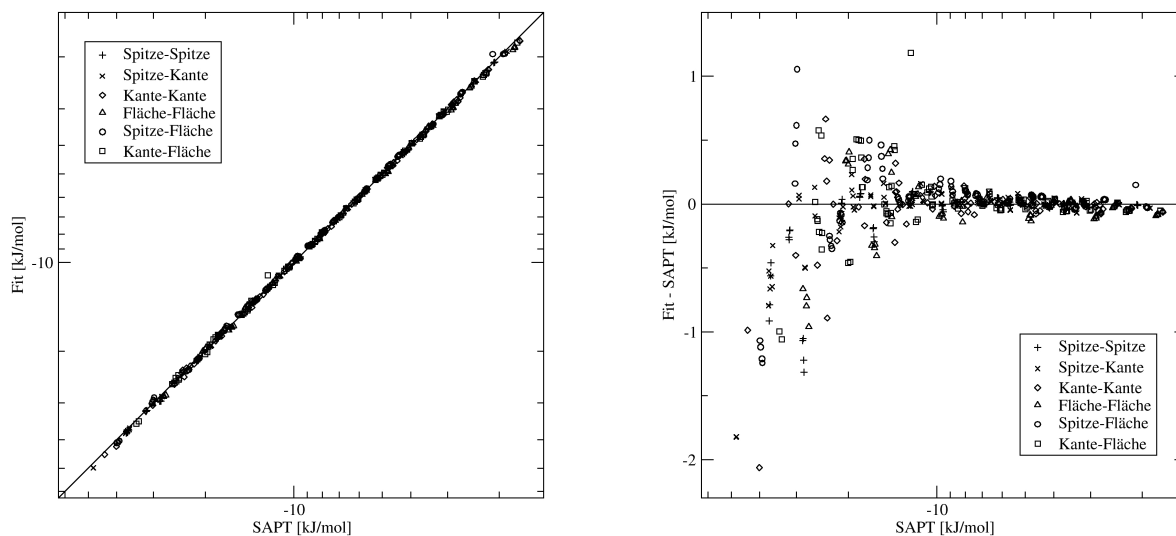


Abbildung 11.1: Qualität der Dispersionsenergien $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$, die durch eine gedämpfte Multipolentwicklung am Sauerstoffatom plus exponentiell abfallende Funktionen an allen Atomen modelliert wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.0159x + 0.142$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999612$.

Da das hier verwendete Modell nicht nur eine gedämpfte Multipolentwicklung enthält, sondern auch anisotrope exponentiell abfallende Funktionen für die exponentiell abfallenden Anteile der Dispersionsenergie, liegt es nahe, die ebenfalls exponentiell abfallende Austausch-Dispersionsenergie in diesem Modell mitzufitten (vgl. Energiepartitionierung P2 aus Kapitel 7, Tabelle 7.1). Somit soll hier auch die Modellierung des Energiebeitrages $E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$ beschrieben werden, der in dieser Arbeit auch als ‐austauschkorrigierte Dispersionsenergie‐ oder kurz als $E_{disp+exch}^{(20)}$ bezeichnet werden soll.

Die Parameter, die durch Minimieren der prozentualen Abweichungen dieses Modells von den entsprechenden SAPT-Punkten auf der intermolekularen Potentialenergiefläche mit Hilfe der in Anhang F.2 beschriebenen Simulated-Annealing-Routine erhalten wurden, sind in Tabelle D.15 aufgelistet. Die SAPT-Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche, an denen der Fit durchgeführt wurde, wurden wie in Kapitel 5.2 beschrieben gewählt und berechnet.

Die Qualität dieses Fits an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche läßt sich anhand von Abb. 11.2 abschätzen. Die mittlere absolute prozentuale Abweichung dieses Fits ist 1.088 % mit einer Standardabweichung von 1.185 %. Die mittlere absolute Abweichung ist 0.1230 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 0.2153 kJ/mol. Damit ist die Qualität dieses Fits an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche sehr gut. Die Vorhersagekraft dieses Fits an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche nach Smith et al. [113] (vgl. Abb. 2.1) läßt sich anhand von Tab. 11.1 und Abb. 11.3 abschätzen. An allen stationären Punkten sind die Abweichungen des Fits kleiner als 0.30 kJ/mol, was bedeutet, daß der Fit zumindest an diesen Punkten eine sehr gute Vorhersagekraft hat. Das ASP-W4-Potential [68] reproduziert die austauschkorrigierte Dispersionsenergie im Vergleich dazu deutlich schlechter.

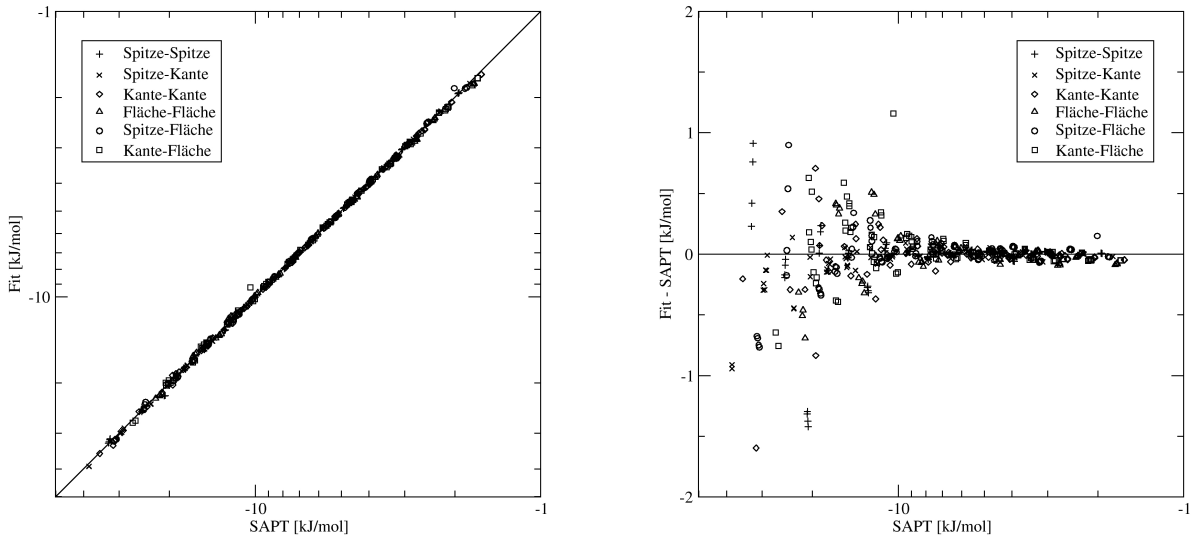


Abbildung 11.2: Qualität der austauschkorrigierten Dispersionsenergien, die durch eine gedämpfte Multipolentwicklung am Sauerstoffatom plus exponentiell abfallende Funktionen an allen Atomen modelliert wurden. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 1.00791x + 0.0592$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.999486$.

Tabelle 11.1: Test der Vorhersagekraft des Fits der austauschkorrigierten Dispersions-Wechselwirkungsenergien an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 11.2 beschriebene Modell bezeichnet.

Geometrie	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	-9.39	-10.960	-10.879	-0.082
2	-8.35	-9.882	-9.890	0.008
3	-8.10	-9.564	-9.693	0.129
4	-9.66	-10.820	-10.523	-0.297
5	-9.27	-10.186	-9.923	-0.264
6	-9.08	-10.010	-9.732	-0.278
7	-8.40	-8.677	-8.593	-0.084
8	-3.93	-4.143	-4.122	-0.021
9	-7.81	-8.185	-8.312	0.127
10	-5.25	-5.742	-5.740	-0.002

Energien in kJ/mol. $\Delta = \text{Fit} - \text{SAPT}$.

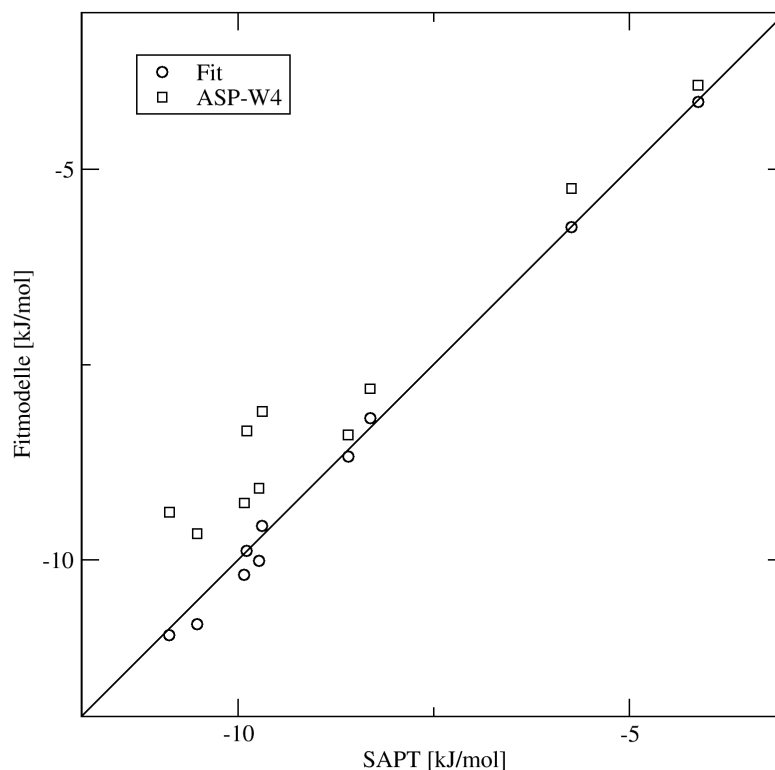


Abbildung 11.3: Test der Vorhersagekraft des Fits der austauschkorrigierten Dispersions-Wechselwirkungsenergien an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 11.2 beschriebene Modell bezeichnet. Literaturstellen für die anderen Fitmodelle: ASP-W4: [68].

Kapitel 12

Die intermolekulare Gesamtwechselwirkungsenergie des Wasserdimers

12.1 Die Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem Stone-Modell für die elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergie

Die hier beschriebene Potentialenergiefläche ist die Summe der in den Kapiteln 8.5.2.1, 9.1, 10.4 und 11.2 beschriebenen Fits der Einzelenergiebeiträge

$$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3),$$

$$E_{exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD),$$

$$E_{ind+exch} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF} \text{ und}$$

$$E_{disp+exch} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}$$

der Energiepartitionierung P2 aus Kapitel 7 bzw. aus Tabelle 7.1.

Betrachtet man Abbildung (12.1) sieht man, daß im Bereich kleiner Gesamtwechselwirkungsenergien einige Datenpunkte sehr große Abweichungen zeigen. Diese Punkte sind einige H-X-, H-XX- und H-HXX-Geometrien bei dem kurzen *OO*-Abstand von 2.50 Å. Es handelt sich hierbei in der Regel um anziehende Geometrien, bei denen der *OO* - Abstand so kurz ist, daß sich die Geometrien in der Nähe des Nulldurchganges der Wechselwirkungsenergien befinden. Bei diesen Geometrien heben sich große Einzelenergiebeiträge nahezu vollständig auf. Der Grund für diese großen Abweichungen ist wahrscheinlich in der Tatsache zu finden, daß der elektrostatische Austauschenergiebeitrag bezüglich der prozentualen Abweichung der Fitpunkte angepasst wurde. Dieser sowieso recht große Wechselwirkungsbeitrag ist bei kurzen *OO*-Abständen besonders groß, so daß verhältnismäßig kleine prozentuale Abweichungen verhältnismäßig große absolute Abweichungen bedeuten können. Dieses Problem ließe sich wahrscheinlich beheben, indem man bei der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie einfach einen normalen least squares Fit macht, der alle Fitpunkte gleich stark gewichtet. Allerdings könnte dies das asymptotische Verhalten der Potentialenergiefläche verschlechtern. Die erwähnten großen Abweichungen bei kleinen Gesamtwechselwirkungsenergien sind vermutlich die Ursache für die große mittlere absolute prozentuale Abweichung dieses Fits an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche von 15.361 % mit einer Standard-

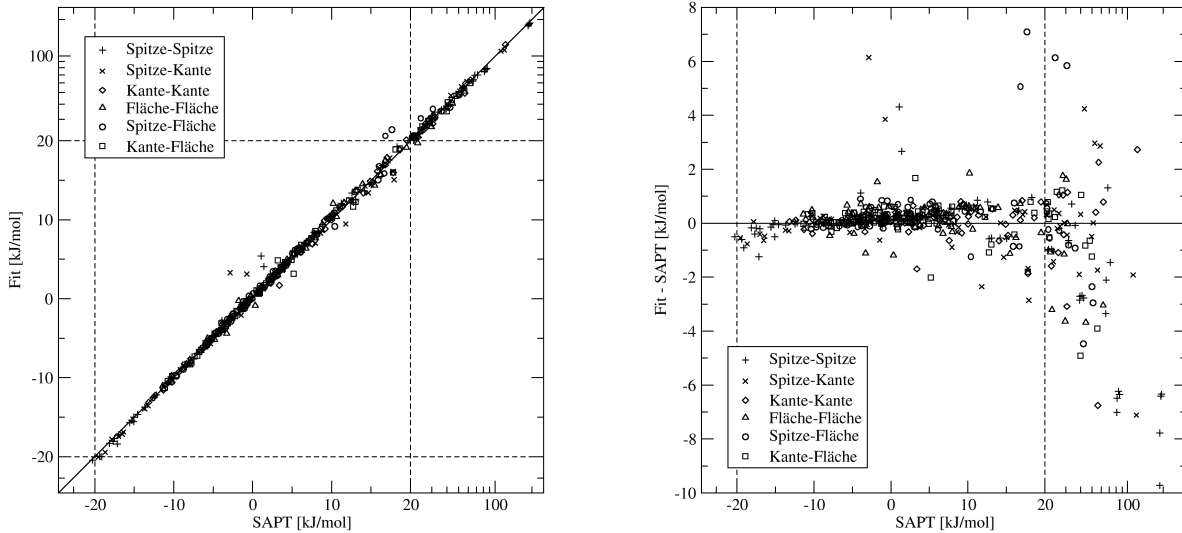


Abbildung 12.1: Qualität der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9684x + 0.238$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99866$.

abweichung von 57.760 %. Die mittlere absolute Abweichung dieses Fits ist 0.7580 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 1.326 kJ/mol.

Betrachtet man die Abweichungen des Fits an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche nach [113] in Tabelle 12.2, sieht man, daß bei nahezu allen stationären Punkten der Potentialenergiefläche der hier beschriebene Fit zu niedrig liegt. Bei den stationären Punkten Nr. 1 - 6 (vgl. Abb. 2.1) liegt der Fit im Durchschnitt etwa um 1.5 kJ/mol zu niedrig. Bei den anderen stationären Punkten sind die Abweichungen geringer. Es fällt auf, daß die Abweichung bei dem stationären Punkt Nr. 1, der dem globalen Minimum der Potentialenergiefläche entspricht, mit -1.57 kJ/mol sehr groß ist, obwohl mit der H-X-g1-Geometrie mit einem OO -Abstand von 3 Å eine ähnliche Geometrie in dem Fit vorhanden ist und bei dieser Geometrie der Fit nur 0.50 kJ/mol zu niedrig ist. Allerdings ist der OO -Abstand des stationären Punktes Nr. 1 mit 2.896 Å kürzer. Betrachtet man nun die H-X-g1-Geometrie mit $R_{OO}=2.75$ Å sieht man, daß hier der Fit 0.91 kJ/mol zu niedrig liegt. Zudem ist der Kippwinkel des Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Monomers zur z -Achse bei der g1-Geometrie 125.26° , während er bei der Geometrie des stationären Punktes Nr. 1 134.15° ist. Man sieht, daß relativ kleine Abstandsänderungen und Änderungen des Kippwinkels des Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Monomers zur z -Achse verhältnismäßig große Effekte auf die Abweichung des Fits von der SAPT-Wechselwirkungsenergie des Wasserdimers in der Nähe des globalen Minimums der intermolekularen Potentialenergiefläche haben können.

Welche Energiekomponenten des Fits sind nun schuld an diesen großen Abweichungen? Die größten Abweichungen treten in den Fits der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie und der austauschkorrigierten Induktionsenergie auf (vgl. Tab. 12.2). In der Tat ähneln die Abweichungen des Fits der Gesamtwechselwirkungsenergie bei den stationären Punkten 1-6 stark der Summe der Abweichungen der Fits des elektrostatischen Austausch- und des austauschkorrigierten Induktionsbeitrages. Hierbei addieren sich die Abweichungen bei den stationären Punkten 1-3 und heben sich die Abweichungen bei den stationären Punkten 4-6 gegenseitig leicht auf. Allerdings ist bei den stationären Punkten 4-6 die Abweichung der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie sehr viel größer als die Abweichung der austauschkorrigierten Induktionsenergie, so daß bei allen 6 betrachteten stationären Punkten eine

Tabelle 12.1: Test der Vorhersagekraft der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 12.1 beschriebene Modell bezeichnet. Die Vergleichswerte des Fits wurden ebenfalls an den Geometrien nach Smith et al. berechnet.

Geometrie	SAPT-5st [97]	SAPT-5s [96]	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	-20.79	-20.08	-19.43	-22.645	-21.073	-1.572
2	-18.39	-18.32	-15.82	-21.088	-19.059	-2.029
3	-18.35	-18.34	-14.99	-20.473	-18.966	-1.506
4	-17.73	-17.87	-17.10	-19.121	-17.882	-1.239
5	-16.67	-16.85	-16.20	-18.742	-17.027	-1.715
6	-16.70	-16.82	-15.38	-18.566	-16.955	-1.611
7	-12.42	-12.79	-15.15	-13.897	-13.638	-0.258
8	-4.55	-4.97	-6.72	-4.977	-5.444	0.467
9	-12.00	-12.08	-15.05	-12.850	-12.826	-0.024
10	-9.71	-9.42	-10.92	-9.284	-9.318	0.035

Energien in kJ/mol. $\Delta = \text{Fit} - \text{SAPT}$.

Verbesserung des Fits der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie eine Verbesserung der Beschreibung der Potentialenergiefläche durch den Fit bedeuten würde. Vergleicht man die Qualität des hier beschriebenen Fits an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche nach Smith et al. [113] (vgl. Abb. 2.1) mit der Qualität anderer Fits bei diesen Geometrien (vgl. Tab. 12.1 und Abb. 12.2), sieht man, daß die SAPT-5s- und die SAPT-5st-Potentialenergiefläche für diese Geometrien eine bessere Qualität haben als der hier beschriebene Fit. Diese Fits liefern allerdings keine bzw. völlig unphysikalische Aufspaltungen der Wechselwirkungsenergien in ihre Einzelbeiträge.

Die in diesem Kapitel beschriebene Potentialenergiefläche ergibt eine Minimumsgeometrie, die seltsam verdreht ist und einen zu kleinen *OO*-Abstand und eine viel zu niedrige Wechselwirkungsenergie zeigt. Daher wurde bei dieser Potentialenergiefläche der elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergiebeitrag noch einmal mit einem anderen Modell gefittet. Der so erhaltene Fit wird im folgenden Kapitel beschrieben.

12.2 Die Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem skalierten Überlappungs-Modell für die elektrostatische Austauschwechselwirkungsenergie

Die hier beschriebene Potentialenergiefläche ist die Summe der in den Kapiteln 8.5.2.1, 9.2, 10.4 und 11.2 beschriebenen Fits der Einzelenergiebeiträge

$$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3),$$

$$E_{exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD),$$

$$E_{ind+exch} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF} \text{ und}$$

$$E_{disp+exch} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}$$

der Energiepartitionierung P2 aus Kapitel 7 bzw. aus Tabelle 7.1. Diese Potentialener-

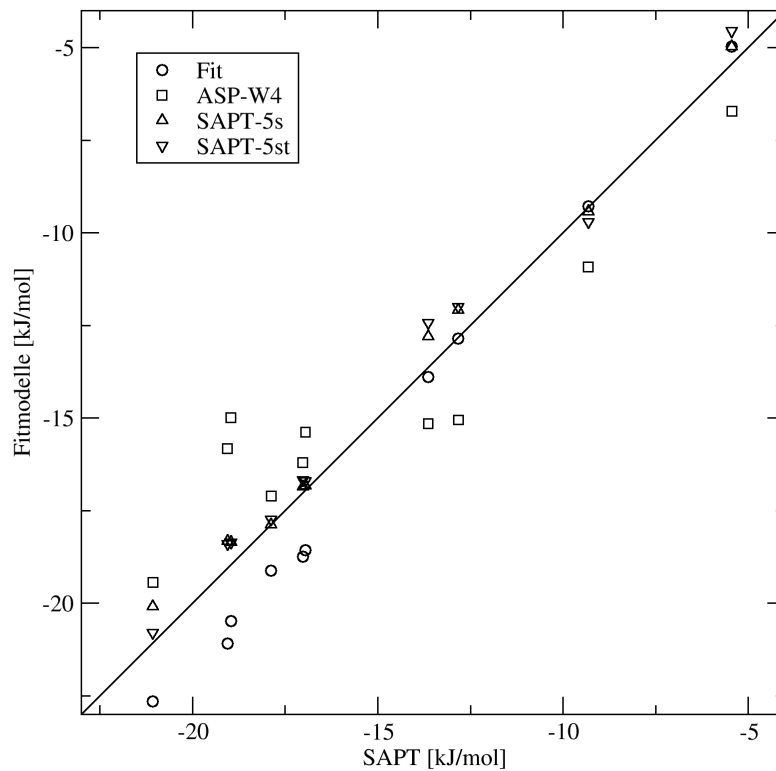


Abbildung 12.2: Test der Vorhersagekraft der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 12.1 beschriebene Modell bezeichnet. Literaturstellen für die anderen Fitmodelle: SAPT-5st: [97], SAPT-5s [96], ASP-W4: [68].

Tabelle 12.2: Test der Vorhersagekraft der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit wird das in Abschnitt 12.1 beschriebene Modell bezeichnet. Die Vergleichswerte des Fits wurden ebenfalls an den Geometrien nach Smith et al. berechnet.

	E_{elstat}		E_{exch}		$E_{ind+exch}$		$E_{disp+exch}$		E_{int}			
	Fit	Δ	Fit	SAPT	Δ	Fit	SAPT	Δ	Fit	SAPT	Δ	
1	-34.489	-34.429	-0.060	34.703	35.239	-0.537	-11.899	-11.005	-0.894	-22.645	-21.073	-1.572
2	-29.156	-28.994	-0.162	28.320	29.142	-0.823	-10.369	-9.316	-1.053	-21.088	-19.059	-2.029
3	-28.343	-28.073	-0.270	26.984	27.807	-0.823	-9.549	-9.007	-0.542	-20.473	-18.966	-1.506
4	-28.777	-28.727	-0.050	24.595	26.571	-1.976	-4.119	-5.203	1.084	-19.121	-17.882	-1.239
5	-24.793	-24.665	-0.128	20.172	21.969	-1.797	-3.934	-4.408	0.474	-18.742	-17.027	-1.715
6	-23.354	-23.246	-0.108	18.788	20.110	-1.322	-3.990	-4.087	0.097	-18.566	-16.955	-1.611
7	-20.606	-20.776	0.170	17.769	18.305	-0.536	-2.382	-2.574	0.192	-13.897	-13.638	-0.258
8	-5.691	-6.230	0.539	5.546	5.593	-0.047	-0.690	-0.684	-0.005	-4.977	-5.444	0.467
9	-20.330	-20.125	-0.205	18.604	18.763	-0.159	-2.939	-3.153	0.214	-12.850	-12.826	-0.024
10	-11.332	-11.399	0.067	9.635	9.675	-0.040	-1.843	-1.854	0.011	-9.284	-9.318	0.035

Energien in kJ/mol, $\Delta = Fit - SAPT$. Die erste Spalte bezeichnet die Geometrienummer des stationären Punktes der Potentialenergiefläche.

$$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$$

$$E_{exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$$

$$E_{ind+exch} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF}$$

$$E_{disp+exch} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}$$

giefläche ist identisch mit derjenigen, die in Kapitel 12.1 beschrieben wurde, mit Ausnahme des Fitmodells für die elektrostatische Austauschenergie, bei welchem es sich nun um das skalierte Überlappings-Modell aus Kapitel 9.2 statt des Modells von Stone mit zusätzlichem $1/R$ -Term im Exponenten aus Kapitel 9.1 handelt.

Bei dem hier beschriebenen Fit ist die mittlere absolute prozentuale Abweichung an den SAPT-Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche 8.328 % mit einer Standardabweichung von 23.634 %. Die entsprechende mittlere absolute Abweichung des Fits ist 0.5616 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 1.084 kJ/mol. Damit hat diese Potentialenergiefläche eine bessere Qualität als diejenige, die in Kapitel 12.1 beschrieben wurde, wie man auch durch einen Vergleich der Abbildungen 12.3 und 12.1 erkennt. Die größten verbleibenden Abweichungen in Abbildung (12.3) stammen von einigen Spitze-Kante-, Spitze-Fläche-, Kante-Kante- und Kante-Fläche-Geometrien bei dem kurzen OO -Abstand von 2.5 Å.

Betrachtet man die Fitqualität an den stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche nach Smith et al. [113], sieht man (vgl. Tab. 12.4), daß die stationären Punkte 1-3 deutlich zu niedrig und die stationären Punkte 4-7 bei dem in diesem Kapitel beschriebenen Fitmodell deutlich zu hoch liegen. Der der Minimumsgeometrie entsprechende stationäre Punkt liegt beim Fit -1.06 kJ/mol zu niedrig. Dagegen liegt der Fit bei den $g1$ -Geometrien mit einem OO -Abstand von 3 bzw. 2.75 Å nur 0.22 bzw. 0.27 kJ/mol zu tief. Wie auch bei dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Fit wird der Fehler der Gesamtwechselwirkungsenergie weitgehend durch die Fehler der austauschkorrigierten Induktions- und der elektrostatischen Austauschenergie bestimmt. Bei den stationären Punkten 1 - 3 ist der Fehler der elektrostatischen Austauschenergie so gering, daß der Fehler in der Gesamtwechselwirkungsenergie bei den stationären Punkten 1 - 3 fast ausschließlich durch die austauschkorrigierte Induktionsenergie bestimmt wird. Bei den stationären Punkten 4 und 5 sind sowohl der Fehler der elektrostatischen Austauschenergie als auch der Fehler der austauschkorrigierten Induktionsenergie groß und addieren sich. Bei dem stationären Punkt 6 wird der Fehler der Gesamtwechselwirkungsenergie weitgehend durch den Fehler der elektrostatischen Austauschenergie bestimmt. Die Besonderheit an dem stationären Punkt 8 ist, daß der Fehler der Gesamtwechselwirkungsenergie nahezu Null ist, weil sich die einzig bedeutenden Fehler in der elektrostatischen - und der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie gegenseitig aufheben. Vergleicht man die Qualität des hier beschriebenen Fits bei den Smith-Geometrien [113] (vgl. Abb. 2.1) mit derjenigen anderer Potentialenergieflächen (vgl. Tab. 12.3 und Abb. 12.4), sieht man, daß nach wie vor die SAPT-5s- und die SAPT-5st-Potentialenergiefläche bessere Fitqualitäten zeigen als der hier beschriebene Fit, während der Fit deutlich bessere Ergebnisse liefert als ASP-W4.

Betrachtet man die Daten der mit dem hier beschriebenen Potential bestimmten stationären Punkte in Tabelle 12.5, sieht man, daß die Anzahl der imaginären Frequenzen für alle Geometrien bis auf den stationären Punkt Nr. 6 mit den Ergebnissen von Smith et al. übereinstimmen. Dies ist ein insgesamt sehr gutes Ergebnis, denn Millot et al. [68] haben gefunden, daß viele analytische Potentialenergieflächen in dieser Hinsicht wesentlich schlechter sind. Vergleicht man die Tunnelbarrieren für den hier beschriebenen Fit mit den SAPT-berechneten Tunnelbarrieren an den stationären Punkten nach Smith et al., sieht man, daß die Tunnelbarriere für den stationären Punkt Nr. 2 gut mit den ab-initio-Daten übereinstimmt. Die Barrieren werden dagegen stark überschätzt für die stationären Punkte Nr. 4 und Nr. 9. Andererseits sind die ab-initio-Daten ihrerseits nicht sehr genau, weil die Geometrien der stationären Punkte nach Smith et al. in einem kleinen Basissatz und ohne Counterpoise-Korrektur bestimmt worden sind.

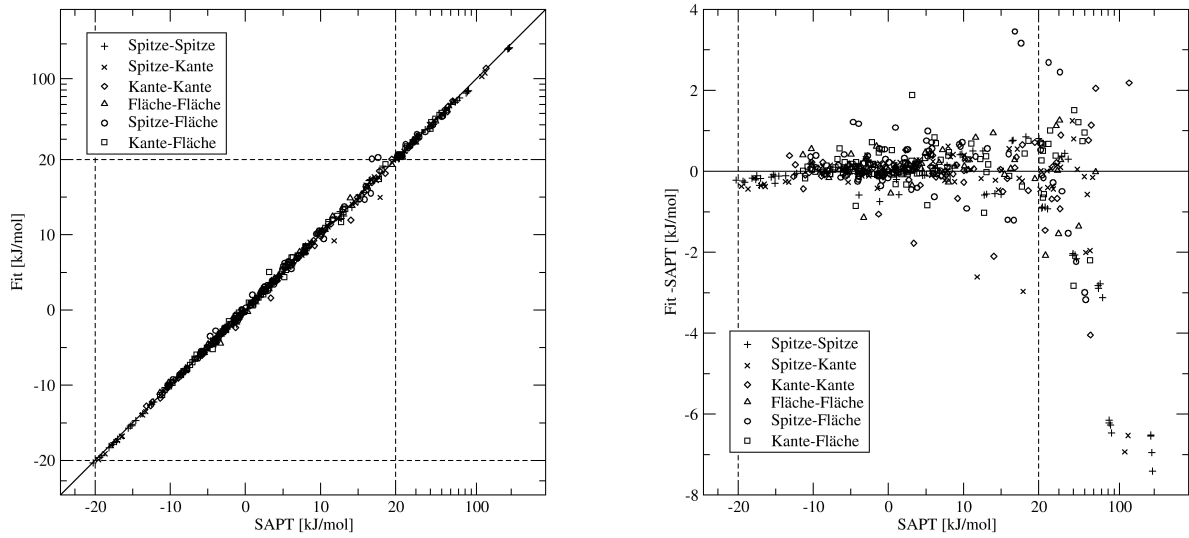


Abbildung 12.3: Fitqualität der Gesamtwechselwirkungsenergien. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet: $y = 0.9688x + 0.230$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99892$.

Tabelle 12.3: Test der Vorhersagekraft der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 12.2 beschriebene Modell bezeichnet. Die Vergleichswerte des Fits wurden ebenfalls an den stationären Punkten nach Smith et al. berechnet.

Geometrie	SAPT-5st [97]	SAPT-5s [96]	ASP-W4 [68]	Fit	SAPT	Δ
1	-20.79	-20.08	-19.43	-22.131	-21.073	-1.058
2	-18.39	-18.32	-15.82	-20.390	-19.059	-1.331
3	-18.35	-18.34	-14.99	-19.724	-18.966	-0.758
4	-17.73	-17.87	-17.10	-16.323	-17.882	1.559
5	-16.67	-16.85	-16.20	-15.705	-17.027	1.322
6	-16.70	-16.82	-15.38	-15.833	-16.955	1.122
7	-12.42	-12.79	-15.15	-12.968	-13.638	0.670
8	-4.55	-4.97	-6.72	-5.425	-5.444	0.019
9	-12.00	-12.08	-15.05	-12.413	-12.826	0.413
10	-9.71	-9.42	-10.92	-9.139	-9.318	0.179

Energien in kJ/mol. $\Delta = \text{Fit} - \text{SAPT}$.

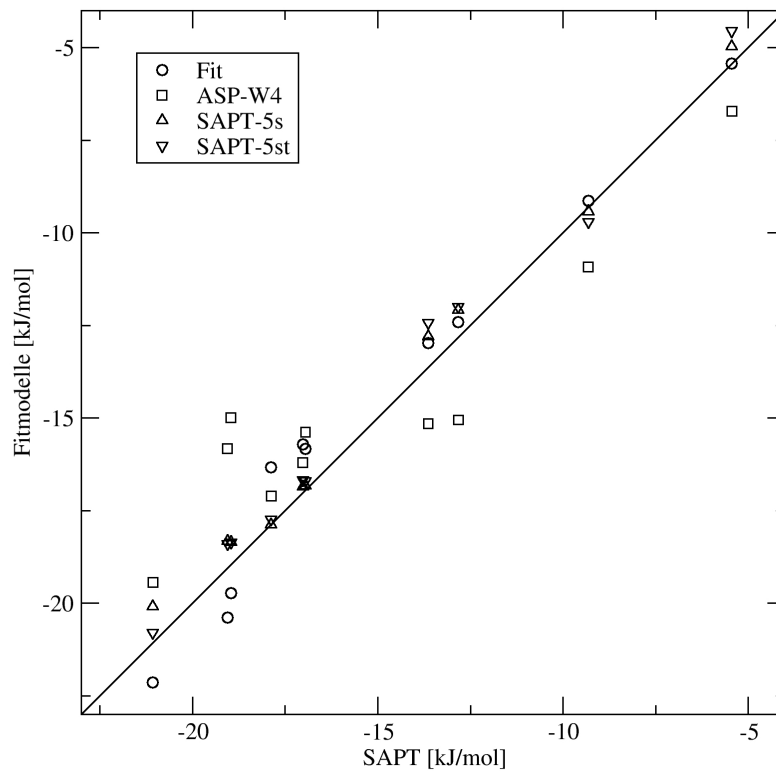


Abbildung 12.4: Test der Vorhersagekraft der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Die Vergleichswerte anderer Potentiale stammen aus [103]. Mit Fit wird das in Abschnitt 12.2 beschriebene Modell bezeichnet. Literaturstellen für die anderen Fitmodelle: SAPT-5st: [97], SAPT-5s: [96], ASP-W4: [68].

Tabelle 12.4: Test der Vorhersagekraft der Gesamtwechselwirkungsenergien des Fits an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers von Smith et al. [113] (siehe auch Abb. 2.1). Mit Fit wird das in Abschnitt 12.2 beschriebene Modell bezeichnet. Die Vergleichswerte des Fits wurden ebenfalls an den stationären Punkten nach Smith et al. berechnet.

	E_{elstat}		E_{exch}		$E_{ind+exch}$		$E_{disp+exch}$		E_{int}						
	Fit	Δ	Fit	SAPT	Δ	Fit	SAPT	Δ	Fit	SAPT	Δ				
1	-34.489	-34.429	-0.060	35.217	35.239	-0.022	-11.899	-11.005	-0.894	-10.960	-10.879	-0.082	-22.131	-21.073	-1.058
2	-29.156	-28.994	-0.162	29.018	29.142	-0.124	-10.369	-9.316	-1.053	-9.882	-9.890	0.008	-20.390	-19.059	-1.331
3	-28.343	-28.073	-0.270	27.733	27.807	-0.074	-9.549	-9.007	-0.542	-9.564	-9.693	0.129	-19.724	-18.966	-0.758
4	-28.777	-28.727	-0.050	27.393	26.571	0.822	-4.119	-5.203	1.084	-10.820	-10.523	-0.297	-16.323	-17.882	1.559
5	-24.793	-24.665	-0.128	23.209	21.969	1.240	-3.934	-4.408	0.474	-10.186	-9.923	-0.264	-15.705	-17.027	1.322
6	-23.354	-23.246	-0.108	21.522	20.110	1.412	-3.990	-4.087	0.097	-10.010	-9.732	-0.278	-15.833	-16.955	1.122
7	-20.606	-20.776	0.170	18.697	18.305	0.392	-2.382	-2.574	0.192	-8.677	-8.593	-0.084	-12.968	-13.638	0.670
8	-5.691	-6.230	0.539	5.099	5.593	-0.494	-0.690	-0.684	-0.005	-4.143	-4.122	-0.021	-5.425	-5.444	0.019
9	-20.330	-20.125	-0.205	19.040	18.763	0.277	-2.939	-3.153	0.214	-8.185	-8.312	0.127	-12.413	-12.826	0.413
10	-11.332	-11.399	0.067	9.780	9.675	0.105	-1.843	-1.854	0.011	-5.742	-5.740	-0.002	-9.139	-9.318	0.179

Energien in kJ/mol, $\Delta = Fit - SAPT$. Die erste Spalte bezeichnet die Geometrienummer des stationären Punktes der Potentialenergiefläche.

$$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$$

$$E_{exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$$

$$E_{ind+exch} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF}$$

$$E_{disp+exch} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}$$

Tabelle 12.5: Mit SAPT berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergien bei den Geometrien nach Smith et al. [113] (vgl. Abbildung 2.1) im Vergleich zu den Wechselwirkungsenergien nach dem in Abschnitt 12.2 beschriebenen Modellpotential an dessen stationären Punkten. E_{int}^{SAPT} ist die Wechselwirkungsenergie, die nach dem gleichen SAPT-Verfahren wie die in dieser Arbeit gefittete Potentialenergiefläche berechnet wurde. Die ΔE_{int} -Werte sind die Differenzen der Wechselwirkungsenergien zur Wechselwirkungsenergie an dem Potentialminimum der entsprechenden Fläche. R_{OO} ist der OO -Abstand der jeweiligen Geometrie. N_i ist die Anzahl der imaginären Frequenzen der jeweiligen Geometrie. Bei den Smith-Geometrien wurde N_i mit einem nicht Counterpoise korrigierten MP2-Verfahren bestimmt; bei den stationären Punkten des hier beschriebenen Fits wurde N_i mit dem entsprechenden Fitpotential bestimmt. Die genauen Koordinaten der stationären Punkte des in diesem Kapitel beschriebenen Fitpotentials findet man in Anhang B.

Nr.	Geometrien von Smith et al. [113]					Geometrien nach dem Fit				
	E_{int}^{SAPT}	ΔE_{int}^{SAPT}	N_i	R_{OO} [Å]	E_{int}^{Fit}	ΔE_{int}^{Fit}	E_{int}^{Fit}	ΔE_{int}^{Fit}	N_i	R_{OO} [Å]
1	-21.07	0.00	0	2.896	-22.13	0.00	-22.78	0.00	0	2.862
2	-19.06	2.01	1	2.914	-20.39	1.74	-20.83	1.95	1	2.873
3	-18.97	2.11	2	2.916	-19.72	2.41	-19.79	2.99	2	2.894
4	-17.88	3.19	1	2.770	-16.32	5.81	-17.42	5.36	1	2.916
5	-17.03	4.05	2	2.746	-15.71	6.42	-15.69	7.09	2	2.909
6	-16.96	4.12	3	2.735	-15.83	6.30	-16.03	6.75	1	2.754
7	-13.64	7.44	2	2.868	-12.97	9.16	-12.74	10.04	2	2.997
8	-5.44	15.63	3	3.382	-5.43	16.70	-5.82	16.96	3	3.422
9	-12.83	8.25	1	2.918	-12.41	9.72	-12.83	9.95	1	3.048
10	-9.32	11.75	2	3.105	-9.14	12.99	-9.32	13.46	2	3.213

Energien in kJ/mol

12.3 Vergleich der zweiten Virialkoeffizienten

In diesem Kapitel sollen die zweiten Virialkoeffizienten der intermolekularen Potentialenergieflächen, die in den Kapiteln 12.1 und 12.2 beschrieben worden sind, mit den entsprechenden Virialkoeffizienten des ASP-W4-Potentials [68], des SAPT-5s- sowie des SAPT-5st-Potentials [96, 97] und des TTM2-R-Potentials [69] verglichen werden. Die Virialkoeffizienten der in dieser Arbeit entworfenen intermolekularen Potentialenergieflächen wurden durch Einbinden des OOFit-Programmes (vgl. Kap. F.2) in die Routinen des ORIENT-Programmpaketes [218] zur Berechnung von zweiten Virialkoeffizienten generiert. Zusätzlich zu den standardmäßig in ORIENT vorhandenen Routinen zur Berechnung des klassischen zweiten Virialkoeffizienten (2.8) und seiner Quantenkorrektur 1. Ordnung (2.12) wurde der Ausdruck (2.14) mit (2.15) von Takahashi et al. [124] implementiert, der Resultate ergibt, die mit den vollständig quantenkorrigierten zweiten Virialkoeffizienten sehr gut übereinstimmen [120]. Für die Theorie zu den zweiten Virialkoeffizienten sei auf Kapitel 2.3 verwiesen. Die Energiegradienten der Potentialenergieflächen, die für (2.12) und (2.15) benötigt werden, wurden numerisch bestimmt. Für die Orientierungsmittelung in (2.8), (2.12) und (2.14) wurden 40000 unterschiedliche Orientierungen verwendet. Für die radiale Integration wurden für Monomer-Monomer-Abstände von 0-4 bohr Schrittweiten von 0.5 bohr verwendet, von 4-10 bohr Schrittweiten von 0.1 bohr, von 10-12 bohr Schrittweiten von 0.5 bohr und von 12-40 bohr Schrittweiten von 1 bohr. Integriert wurde mit der Trapezregel.

Im Folgenden soll der Fit, der in Kapitel 12.1 beschrieben wurde, mit “Stone-Fit” bezeichnet werden und der Fit, der in Kapitel 12.2 beschrieben wurde, mit “Overlap-Fit”. Als Vergleichswerte wurden die experimentellen Daten aus [219] verwendet. Die zweiten Virialkoeffizienten für diese beiden Potentiale und für die anderen Modellpotentiale sowie die experimentellen zweiten Virialkoeffizienten sind für unterschiedliche Beispielttemperaturen in Tabelle 12.6 gezeigt. Die Differenzen der zweiten Virialkoeffizienten zu den experimentellen Daten sind in Abbildung 12.5 aufgetragen. Zunächst sei hier der Stone-Fit diskutiert. In allen Fällen liegen die quantenkorrigierten zweiten Virialkoeffizienten des Stone-Fits im Vergleich zu den experimentellen Daten zu hoch. Betrachtet man dessen Werte für B_2^{TI} (vgl. (2.14)) sieht man, daß der Fehler des Stone-Fits in den Temperaturbereichen ≥ 423.15 K und ≤ 273.15 K prozentuale Abweichungen hat, die kleiner als 10 % sind. Die maximale prozentuale Abweichung tritt bei 323.15 K auf und beträgt 12.1 %. Hinter diesem Abweichungsmaximum sinkt der Fehler mit steigender Temperatur schnell auf etwa 10 % ab und bleibt bis etwa 673 K auf diesem Niveau. Von 673 K bis 873 K sinkt die prozentuale Abweichung ungefähr linear auf etwa 6 % ab. Im Tieftemperaturbereich sinkt der prozentuale Fehler mit sinkender Temperatur. So beträgt die prozentuale Abweichung bei 253.15 K 3.02 %. Die prozentuale Abweichung des in erster Ordnung quantenkorrigierten zweiten Virialkoeffizienten B_2^{cl+qm1} fällt von etwa 30 % bei 253.15 K bis etwa 5 % bei 873.15 K monoton ab, wobei von 473.15 K bis 673.15 K ein Plateau mit prozentualen Abweichungen von näherungsweise 10 % durchlaufen wird. Hinter diesem Plateau fallen die prozentualen Abweichungen nahezu linear auf etwa 5 % ab. Bemerkenswert ist, daß die Werte für B_2^{cl} über einen weiten Temperaturbereich bessere Werte liefern als die quantenkorrigierten Werte. So ist die prozentuale Abweichung von B_2^{cl} zwischen 373.15 K und 873.15 K kleiner als 5 %. Insgesamt läßt sich sagen, daß der Stone-Fit vor allem bei tiefen und hohen Temperaturen gute Resultate liefert, wie der Verlauf von B_2^{TI} zeigt. Zu den Resultaten bei hohen Temperaturen ist allerdings anzumerken, daß bereits der klassische zweite Virialkoeffizient, der eigentlich zu niedrig liegen sollte, zu hoch liegt. Wendet man nun eine Quantenkorrektur an, steigt der Wert des zweiten Virialkoeffizienten weiter, denn diese ist immer positiv.

Betrachtet man nun den Overlap-Fit, sieht man, daß hier die Qualität des zweiten Virialkoeffizienten weitaus schlechter ist, wobei auch hier die quantenkorrigierten zweiten Virialkoeffizienten im Vergleich zu den experimentellen Daten zu hoch liegen. Die maximale prozentuale Abweichung von B_2^{TI} beträgt hier etwa 20 % und liegt bei einer Temperatur von etwa 298 K. Hinter diesem Abweichungsmaximum durchläuft die prozentuale Abweichung mit steigenden Temperaturen ein Plateau mit einer Höhe von etwa 13 %, das sich über einen Bereich von 473.15 K bis 673.15 K erstreckt. Hinter diesem Plateau fällt die prozentuale Abweichung ungefähr linear auf etwa 8 % bei 873.15 K ab. Der zweite Virialkoeffizient mit der Quantenkorrektur 1. Ordnung für den Overlap-Fit zeigt, wie zu erwarten, ebenfalls eine sehr schlechte Qualität. Die prozentualen Abweichungen sinken von etwa 35 % bei 253.15 K auf ein Plateau von 12-14 %, das sich von 473-673 K erstreckt, ab. Hinter diesem Plateau fällt die prozentuale Abweichung ungefähr linear auf etwa 8 % bei 873.15 K.

Vergleicht man die Qualität der zweiten Virialkoeffizienten des Stone-Fits mit der der erwähnten anderen Fits, fällt im Hochtemperaturbereich auf, daß die zweiten Virialkoeffizienten des Stone-Fits bei 873.15 K zu hoch liegen, während diejenigen der anderen Fits zu niedrig liegen. Das Problem des Stone-Fits ist hierbei, daß bereits B_2^d zu hoch ist. Die Quantenkorrekturen, die zu B_2^d addiert werden, sind immer positiv, so daß durch die Quantenkorrekturen die Abweichung noch vergrößert wird. Bei den anderen Modellpotentialen dagegen tritt das Problem auf, daß die zweiten Virialkoeffizienten mit der Quantenkorrektur erster Ordnung eigentlich zu hoch liegen müßten, weil die Quantenkorrektur erster Ordnung die zweiten Virialkoeffizienten überkorrigiert. Nun sind diese mit der Quantenkorrektur 1. Ordnung korrigierten zweiten Virialkoeffizienten bei 873.15 K zu niedrig, wobei eine höhere Quantenkorrektur diese Virialkoeffizienten noch weiter absenken würde und damit die Abweichungen vergrößern würde. Es ist allerdings zu erwarten, daß diese höheren Quantenkorrekturen bei so hohen Temperaturen nur sehr kleine Beträge haben. Zum Vergleich seien hier die prozentualen Abweichungen der in erster Ordnung quantenkorrigierten zweiten Virialkoeffizienten bei 873.15 K angegeben. Wie bereits erwähnt, liegt der Stone-Fit bei dieser Temperatur bei einer Abweichung von +5 %, während das ASP-W4-, das SAPT-5s- und das SAPT-5st-Modellpotential etwa 5 % zu niedrig liegen. Das TTM2-R-Potential liegt bereits bei 773.15 K etwa 9 % zu niedrig. Im mittleren Temperaturbereich hat der zweite Virialkoeffizient des Stone-Fits eine leicht bessere Qualität als der des SAPT-5st-Potentials, ist aber schlechter als der der anderen Vergleichspotentiale. Bei 253.15 K ist die Übereinstimmung von B_2^{TI} des Stone-Fits mit dem experimentellen zweiten Virialkoeffizienten hervorragend. Leider sind keine Vergleichswerte von anderen Modellpotentialen in diesem Temperaturbereich vorhanden. Zudem werden die experimentellen Daten für den zweiten Virialkoeffizienten bei tiefen Temperaturen sehr ungenau.

Tabelle 12.6: Vergleich der zweiten Virialkoeffizienten des Wassers (in cm^3/mol), die mit unterschiedlichen Fitmodellen oder experimentell erhalten wurden. “Stone-Fit” steht für die Potentialenergiefläche aus Kapitel 12.1 und “Overlap-Fit” für die Potentialenergiefläche aus Kapitel 12.2. Die Formeln zur Berechnung der unterschiedlichen Näherungen für den zweiten Virialkoeffizienten findet man in Kapitel 2.3.

T/K	CRC [219] Exp.	Stone-Fit B_2^{cl} B_2^{cl+qm1} B_2^{TI}	Overlap-Fit B_2^{cl} B_2^{cl+qm1} B_2^{TI}	ASP-W4 [68] B_2^{cl} B_2^{cl+qm1}	SAPT-5s [96] B_2^{cl} B_2^{cl+qm1}	SAPT-5st [96, 97] B_2^{cl+qm1}	TTM2-R [69] B_2^{cl} B_2^{cl+qm1}
253.15	-2464.1	-3636.2 -1729.5 -2389.8	-3078.9 -1611.4 -2097.5				
263.15	-2052.4	-2810.4 -1500.4 -1923.1	-2409.8 -1386.6 -1702.8				
273.15	-1724.7	-2224.2 -1297.7 -1576.5	-1928.8 -1195.4 -1407.0		-2039.6 -1407.6		
293.15	-1249.0	-1478.2 -979.0 -1109.9	-1306.9 -902.2 -1004.3		-1388.9 -1029.6		
295.15	-1211.5	-1424.3 -952.8 -1074.8	-1261.5 -878.4 -973.7		-1341.1 -1000.2		
298.15	-1158.0	-1348.8 -915.3 -1025.1	-1197.6 -844.3 -930.5		-1273.9 -958.2		
323.15	-815.9	-898.0 -668.7 -717.8	-811.9 -620.6 -660.2		-866.2 -690.8		
373.15	-458.8	-479.8 -396.4 -409.3	-444.8 -372.7 -383.6	-505.0 -415.0	-475.9 -407.6	-396.8	
423.15	-294.0	-300.1 -261.5 -265.8	-282.5 -248.3 -252.1	-318.8 -275.7	-303.0 -270.0	-260.0 -309.2	-272.3
448.15	-244.0	-246.6 -218.6 -221.2	-233.4 -208.4 -210.8	-262.7 -231.1	-250.7 -226.4	-218.0 -256.3	-229.5
473.15	-206.2	-206.4 -185.5 -187.1	-196.3 -177.4 -178.9	-220.4 -196.5	-211.1 -192.7	-184.2 -216.5	-196.3
523.15	-153.5	-150.9 -138.2 -138.8	-144.4 -132.9 -133.4	-161.6 -147.0	-156.0 -144.6	-136.5 -161.0	-148.7
573.15	-118.5	-114.9 -106.6 -106.8	-110.5 -102.9 -103.0	-123.4 -113.7	-119.9 -112.4	-105.5 -124.8	-116.7
673.15	-75.1	-72.1 -67.9 -67.8	-69.7 -65.7 -65.6	-77.8 -72.9	-76.5 -72.7	-66.1 -81.1	-77.0
773.15	-49.4	-48.0 -45.5 -45.4	-46.5 -44.2 -44.0	-52.3 -49.3	-51.9 -49.6	-44.4 -56.3	-53.9
873.15	-33.1	-32.9 -31.3 -31.1	-31.8 -30.3 -30.1	-36.2 -34.3	-36.4 -34.9	-30.1	

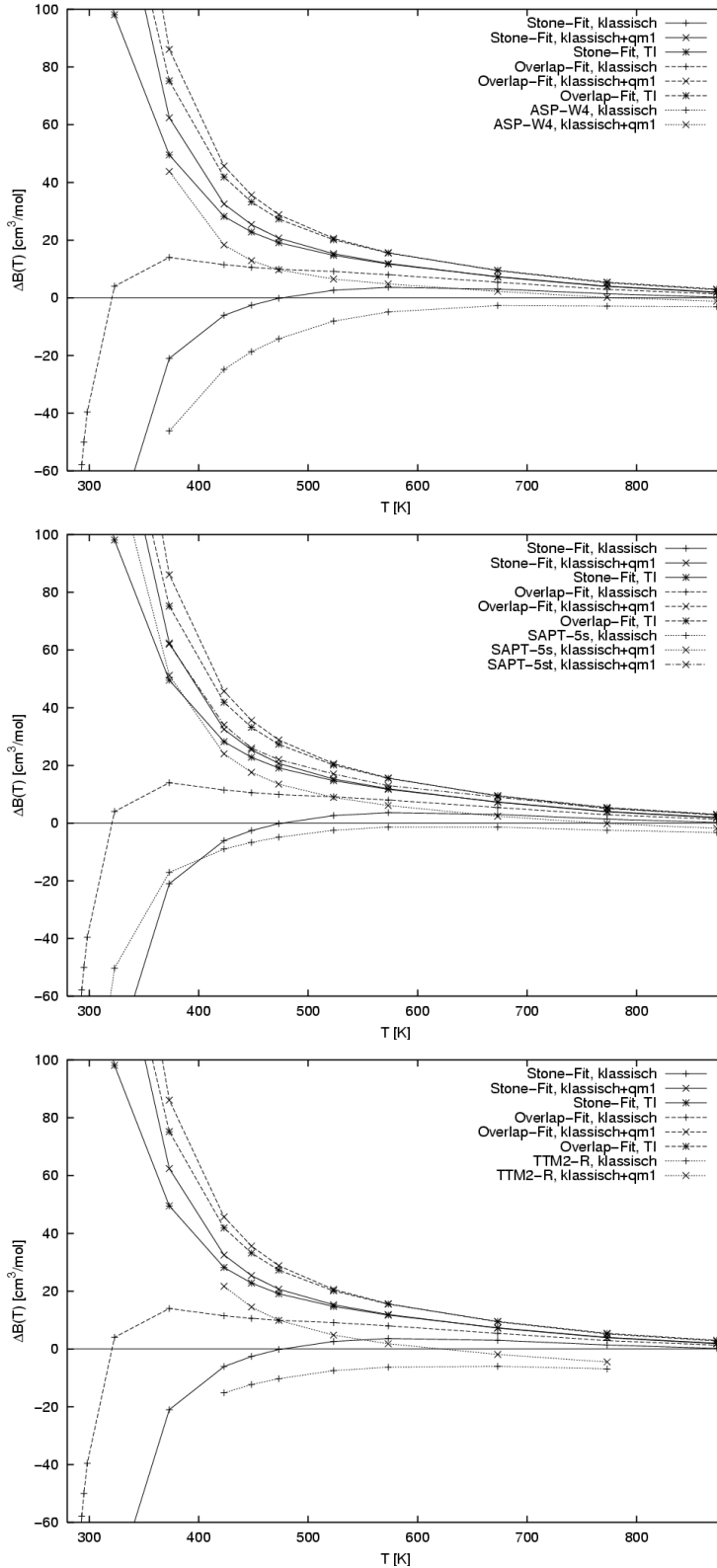


Abbildung 12.5: Vergleich der Differenzen der mit unterschiedlichen Fitmodellen erhaltenen zweiten Virialkoeffizienten zu den experimentellen Daten aus [219]. Die Verfahren zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten aus einem Modellpotential sind in Kapitel 2.3 erläutert. “Stone-Fit” steht für die Potentialenergiefläche aus Kapitel 12.1 und “Overlap-Fit” für die Potentialenergiefläche aus Kapitel 12.2. Die Literaturstellen für die anderen Modellpotentiale sind: ASP-W4: [68], SAPT-5s: [96], SAPT-5st: [97], TTM2-R: [69].

Kapitel 13

Zusammenfassung

Es existiert eine große Anzahl von intermolekularen Potentialenergiehyperflächen für das Wasserdimer. Die analytischen Ausdrücke dieser Potentialenergieflächen enthalten Terme, die die unterschiedlichen physikalischen Einzelbeiträge der intermolekularen Wechselwirkungsenergie wie z.B. die elektrostatische, Induktions-, Charge-Transfer-, Dispersions- und Austauschwechselwirkungsenergie darstellen sollen. Die Potentialenergieflächen werden entweder durch Fitten der Parameter der Summe dieser Ausdrücke an die Gesamtwechselwirkungsenergie erhalten oder verwenden die herkömmliche Multipolentwicklung für einige dieser Energiebeiträge. Hierbei wird man in beiden Fällen der physikalischen Natur der einzelnen intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge nicht gerecht; im ersten Fall, weil durch einen Fit sämtlicher Parameter an die Gesamtwechselwirkungsenergie natürlich nicht die einzelnen physikalischen Komponenten der Gesamtwechselwirkungsenergie wiedergegeben werden können, und im zweiten Fall, weil die herkömmliche multipolentwickelte Wechselwirkungsenergie nicht die Effekte der Überlappung der Elektronendichten der Monomere bei verhältnismäßig kurzen intermolekularen Abständen berücksichtigt. In der Tat zeigt sich [103], daß die heutigen intermolekularen Potentialenergieflächen für das Wasserdimer in der Regel nicht adäquat die physikalischen Einzelkomponenten wiedergeben.

Mit dem SAPT Programmpaket [105, 106] ist ein Verfahren zugänglich, das die Berechnung der physikalisch bedeutsamen Einzelenergiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie auf ab-initio-Niveau ermöglicht. Somit lassen sich mit Hilfe von SAPT intermolekulare Potentialenergieflächen konstruieren, indem man die mit SAPT berechneten Einzelkomponenten der intermolekularen Wechselwirkungsenergie getrennt an möglichst physikalisch motivierte Modelle fittet und die gesamte intermolekulare Wechselwirkungsenergie als die Summe dieser Potentialenergieflächen der Einzelkomponenten darstellt. Darüber hinaus lassen sich die Anforderungen untersuchen, die die einzelnen, mit SAPT berechneten, intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträge an den Basissatz stellen. So kann z.B. Aufschluß darüber erhalten werden, welche erwünschten oder unerwünschten Effekte die Verwendung von Bondfunktionen auf die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträge hat. Dies und ein Vergleich der unterschiedlichen ab-initio-Korrelationsverfahren für die intermolekulare Wechselwirkungsenergie des Wasserdimers bei unterschiedlichen Orientierungen und Abständen der Monomere ist Gegenstand des ersten Teils dieser Arbeit.

Die Hauptabsicht dieser Arbeit war jedoch, die physikalisch bedeutsamen Einzelenergiebeiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie getrennt zu fitten. Die Hoffnung hierbei ist, daß ein physikalisch motivierter Fit weniger ab-initio-Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche benötigt. So wurden bei dieser Arbeit nur 472 Punkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche berechnet. Im Vergleich dazu wurden zur Generierung des

intermolekularen SAPT-5s-Potentials des Wasserdimers 2510 ab-initio-Punkte auf der Potentialenergiefläche verwendet.

Eines der Hauptprobleme eines Fits der physikalischen Einzelkomponenten ist, daß die bequem und billig zu berechnende herkömmliche Multipolentwicklung hierfür ungeeignet ist, da sie, wie erwähnt, nicht die Effekte der Überlappung der Ladungsdichten der beiden Monomere beschreiben kann. Eine vollständige Berücksichtigung der Ladungs-Überlappungseffekte kann erreicht werden, indem man die Elektronendichten bzw. Elektronendichte-Responsefunktionen an einen Fitbasissatz von Gauß- oder Slaterfunktionen fittet. Ein Problem ist hier die Wahl eines nicht zu großen Fitbasissatzes und die Wahl des Kriteriums für die Gewichtung der Abweichung der Elektronendichte des Fits von der ab-initio-berechneten Elektronendichte. Dieses Problem konnte in dieser Arbeit für den elektrostatischen Wechselwirkungsenergiebeitrag befriedigend mit einem Basissatz von 81 Gauß-1s-Funktionen gelöst werden. Das verwendete Gewichtungskriterium für die Abweichung der gefitteten Dichte liefert sogar bessere Ergebnisse für die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Wassermolekülen als die Density-Fitting-Routinen eines Standard-ab-initio-Programmpaketes [159] mit der gleichen Fitbasis. Bei der entsprechenden Behandlung der Induktionsenergie stellt sich das Problem, daß man die Ladungsdichte-Responsefunktion zur Verfügung haben muß. Daher konnte hier nur die uncoupled Hartree-Fock-Induktionsenergie nach dieser Methode modelliert werden, deren statische Ladungsdichte-Responsefunktion über die MP2-Density-Fitting-Routinen von MOLPRO zugänglich ist. Bei dem Fit der statischen Ladungsdichte-Responsefunktion ist das Problem der Wahl des Fitbasissatzes schwieriger zu lösen als bei der Elektronendichte, weil die Ladungsdichte als Antwort auf die Störung durch das Feld des anderen Monomers verschoben werden können muß. Um diese Probleme in Grenzen zu halten, wurde lediglich die monomerzentrierte Dichte-Responsefunktion gefittet und die Differenz von dimer- und monomerzentrierter Induktionsenergie als Charge-Transfer-Wechselwirkung mit einem anisotropen, exponentiell abfallenden Fitmodell getrennt gefittet. Doch selbst für die monomerzentrierte Dichte-Responsefunktion konnte scheinbar kein geeigneter Fitbasissatz gefunden werden, denn die so modellierte Induktionsenergie ist nur von mäßiger Qualität.

Ein großer Nachteil dieser Dichtefit-Methoden ist, daß die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen mit einem Fitbasissatz im Vergleich zur entsprechenden multipolentwickelten Wechselwirkungsenergie aufwendig ist. Allerdings wurde von Gill [169] ein Verfahren entwickelt, das die hierfür benötigte Berechnung der Coulombintegrale bei großen Abständen kontinuierlich in eine modifizierte Multipolentwicklung übergehen läßt. Man teilt hierbei den $1/R$ -Term in den Dichte-Dichte-Coulombintegralen mit Hilfe der Fehlerfunktion in einen langreichweitigen $L(r)$ und einen kurzreichweitigen Anteil $S(r)$ auf:

$$\frac{1}{r} = L(r) + S(r) \quad (13.1)$$

$$= \frac{\text{erf}(r)}{r} + \frac{1 - \text{erf}(r)}{r} \quad (13.2)$$

mit

$$L(r) = \frac{\text{erf}(r)}{r} \quad , \quad S(r) = \frac{1 - \text{erf}(r)}{r}. \quad (13.3)$$

Mit dem kurzreichweitigen Anteil $S(r)$ werden die Dichte-Dichte-Coulomb-Integrale berechnet, während $L(r)$ multipolentwickelt wird. Weil $S(R)$ durch die Fehlerfunktion abgeschnitten wird, müssen nur bei kurzen intermolekularen Abständen r Integrale berechnet werden. Die bipolare Multipolentwicklung von $L(r)$ in kartesische Momente wurde von Hetzer [161] durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde die entsprechende Multipolentwicklung in sphärische Multipolmomente vorgenommen.

Um ein Modell zu finden, das noch unaufwendiger zu berechnen ist, wurde hier die Beobachtung ausgenutzt, daß sich die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei neutralen Atomen mit Slater-1s-Ladungsdichten sehr gut durch Morsefunktionen beschreiben läßt. Daher wurden in dieser Arbeit zu einer ungedämpften bzw. zu einer gedämpften Multipolentwicklung anisotrope Morsefunktionen addiert. Die Fitqualität des Resultates war befriedigend, doch die Vorhersagekraft des Potentials für Punkte, die nicht im Fit enthalten waren, ist so schlecht, daß dieses Modell im Gegensatz zum oben beschriebenen Dichtefit der Elektronendichte des Wassermonomers an Gauß-1s-Funktionen leider nicht brauchbar ist.

Eine Methode, Modellpotentiale für Energiebeiträge zu finden, bei denen Ladungs-Überlappungseffekte sich nicht sehr stark auswirken, ist, die Ausdrücke für die Multipol-Wechselwirkung zu modifizieren. So hat z.B. Thole [99] einen der beiden wechselwirkenden Multipole "verschmiert", was sich unabhängig davon, welcher der beiden Multipole verschmiert wird, in der gleichen Modifikation des elektrostatischen Wechselwirkungstensors auswirkt. Am häufigsten wird hingegen wie bei den beliebten Tang-Toennies-Dämpfungsfunktionen [95] der Ansatz gewählt, daß man den $1/R^n$ -Term mit einer Dämpfungsfunktion $f_n(R)$ multipliziert. In dieser Arbeit wurde der Ansatz gewählt, den $1/R$ -Term im elektrostatischen Wechselwirkungstensor durch eine Funktion zu ersetzen, die der Funktion ähnelt, die von Ohno [165] und Klopman [166] zur Modellierung von p-p- π -Coulombintegralen verwendet wurde. Dämpft man die multipolentwickelten Induktions- und Dispersionsbeiträge und fügt anisotrope, exponentiell abfallende Funktionen hinzu, erhält man befriedigende Fitresultate.

Die Austauschwechselwirkungsenergiebeiträge lassen sich, wie in dieser Arbeit untersucht, gut durch anisotrope, exponentiell abfallende Funktionen ähnlich denen von Stone et al. [207, 208] oder durch Skalierung der Ladungsdichte-Überlappung ähnlich einem Ansatz von Kim et al. [210] modellieren.

Für die intermolekulare Gesamtwechselwirkungsenergie wurden letztlich zwei Ansätze gemacht, die sich in dem verwendeten Fitmodell für die Austauschwechselwirkungsenergie unterscheiden. Es wurden vier unterschiedliche Komponenten zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie getrennt gefittet, und zwar die Summen

$$E_{elstat} = E_{pol}^{(10)} + \varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3),$$

$$E_{exch} = E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD),$$

$$E_{ind+exch} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{exch-ind}^{(22)} + \delta_{int}^{HF} \text{ und}$$

$$E_{disp+exch} = E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)}.$$

E_{elstat} wurde durch den Fit der Elektronendichte des Wassermonomers an Gauß-1s-Funktionen beschrieben. $E_{ind+exch}$ und $E_{disp+exch}$ wurden durch Einzentren-Multipolentwicklungen der statischen bzw. dynamischen Polarisierbarkeiten dargestellt, wobei in den elektrostatischen Wechselwirkungstensen der $1/R$ -Term durch gedämpfte Funktionen ähnlich denen von Ohno [165] und Klopman [166] ersetzt wurde. Sowohl bei der Induktions- als auch bei der Dispersionsenergie wurden anisotrope exponentiell abfallende Funktionen hinzuaddiert, die denen von Stone entsprechen [207, 208], die jedoch einen zusätzlichen isotropen $1/R$ -Term im Exponenten enthalten. Für E_{exch} wurden bei einem der beiden Fitmodelle wieder die Stone'schen anisotropen exponentiell abfallenden Funktionen [207, 208] verwendet, die um einen isotropen $1/R$ -Term im Exponenten erweitert wurden und damit die gleiche Form haben, wie die anisotropen exponentiell abfallenden Funktionen bei den Induktions- und Dispersionsenergien. Bei dem anderen der beiden Fitmodelle wurde E_{exch} durch Skalierung der Ladungsdichte-

Überlappung ähnlich einem Ansatz von Kim et al. [210] modelliert. Während alle anderen Fits an intermolekulare Wechselwirkungsenergiebeiträge mit einer prozentualen Gewichtung der Abweichungen zwischen Fit und ab-initio-Punkten erfolgten, mußte der Fit von E_{exch} durch Skalierung der Ladungsdichte-Überlappung nach einem Least Squares-Verfahren mit gleicher Gewichtung aller Punkte durchgeführt werden, um eine hinreichende Fitqualität zu erzielen. Die Fitqualität wurde sowohl bei den Fits der Einzelenergiebeiträge als auch bei der Potentialenergiefläche der Gesamt-Wechselwirkungsenergien durch Vergleich der mit SAPT berechneten Werte mit den entsprechenden Werten des Modellpotentials sowohl an den Fitpunkten als auch an den 10 stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] (vgl. Abbildung 2.1 in Kapitel 2.1) getestet, wobei die 10 stationären Punkte nicht beim Anpassen der Potentialenergieflächen der Einzelenergiebeiträge berücksichtigt wurden.

Das Fitmodell für die intermolekulare Gesamt-Wechselwirkungsenergie, bei dem E_{exch} durch das modifizierte Stone-Modell mit zusätzlichem $1/R$ -Term im Exponenten beschrieben wurde, zeigt an 6 stationären Punkten der Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] Abweichungen $E_{Fit} - E_{SAPT}$ von -1.24 kJ/mol bis -2.03 kJ/mol und an den anderen vier stationären Punkten Abweichungen von -0.26 bis +0.47 kJ/mol. Die Abweichungen bei Geometrien, die dem absoluten Minimum der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers ähneln, liegen zwischen -0.50 kJ/mol und -1.57 kJ/mol. Der Großteil der Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche, die bei dem Fitprozess berücksichtigt wurden, zeigt Abweichungen der Gesamt-Wechselwirkungsenergie zwischen -1 kJ/mol und +1 kJ/mol. Die Hauptschuld an den verhältnismäßig großen Abweichungen an den 10 stationären Punkten tragen die Fits von E_{exch} und $E_{ind+exch}$, wobei der Fit von E_{exch} bei allen 10 stationären Punkten zu niedrig liegt.

Bei dem Fitmodell, bei dem E_{exch} durch Skalierung der Ladungsdichte-Überlappung modelliert wurde, zeigen drei stationäre Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche nach Smith et al. [113] Abweichungen $E_{Fit} - E_{SAPT}$ zwischen -0.78 und -1.33 kJ/mol, vier stationäre Punkte Abweichungen zwischen +0.67 und +1.56 kJ/mol und drei stationäre Punkte Abweichungen zwischen +0.02 und +0.41 kJ/mol. Die Geometrien, die dem absoluten Minimum der intermolekularen Potentialenergiefläche ähneln, zeigen Abweichungen zwischen -1.06 und -0.22 kJ/mol. Auch bei diesem Fitmodell tragen der Fit von E_{exch} und $E_{ind+exch}$ die Hauptschuld an den verhältnismäßig großen Abweichungen an den stationären Punkten. Mehr als die Hälfte der Punkte, die beim Fitten dieser Potentialenergiefläche verwendet wurden, zeigt Abweichungen zwischen -0.5 und +0.5 kJ/mol. Somit läßt sich allgemein sagen, daß an diesen Punkten sowie an den 10 stationären Punkten der intermolekularen Potentialenergiefläche des Wasserdimers nach Smith et al. [113] bei diesem Fit die Übereinstimmung besser ist als bei der Potentialenergiefläche, bei der E_{exch} nach dem modifizierten Stone-Modell mit zusätzlichem $1/R$ -Term im Exponenten beschrieben wurde.

Bestimmt man mit den beiden Fitmodellen für die intermolekulare Gesamtwechselwirkungsenergie die stationären Punkte, bemerkt man bei dem Fitmodell, bei dem E_{exch} durch das modifizierte Stone-Modell mit zusätzlichem $1/R$ -Term im Exponenten beschrieben wurde, daß dieses nicht die Geometrie adäquat wiedergibt, die dem absoluten Minimum der intermolekularen Potentialenergiefläche entspricht. Demgegenüber beschreibt das Fitmodell, bei dem E_{exch} durch Skalierung der Ladungsdichte-Überlappung modelliert wurde, alle 10 stationären Punkte der intermolekularen Potentialenergiefläche qualitativ richtig und reproduziert sogar bei 9 stationären Punkten die nach Smith et al. auf nicht Counterpoise-korrigiertem MP2-Niveau berechnete Anzahl der imaginären Frequenzen.

Diesen Tendenzen widersprechend ist die Qualität der zweiten Virialkoeffizienten des Fit-

modells für die intermolekulare Gesamt-Wechselwirkungsenergie, bei dem E_{exch} durch Skalierung der Ladungsdichte-Überlappung modelliert wurde, deutlich schlechter als bei dem Fitmodell, bei dem E_{exch} durch das modifizierte Stone-Modell mit zusätzlichem $1/R$ -Term im Exponenten beschrieben wurde, wobei die zweiten Virialkoeffizienten des letztgenannten Fitmodells eine geringfügig bessere Qualität als die des SAPT-5st-Potentials [96, 97] haben.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Franks (Ed.) *Water, a comprehensive treatise*, Plenum Press, New York 1972.
- [2] J. C. Dore, J. Teixeira *Hydrogen bonded liquids: Proceedings of the NATO advanced study institute on hydrogen-bonded liquids*, Institut Scientifique de Cargèse, Corsica, April 13–15, 1989, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1991.
- [3] M. C. Bellissent-Funel, J. C. Dore *Hydrogen bond networks*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994.
- [4] F. Franks *Water: A matrix of life*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [5] F. H. Stillinger, *Science* **209** (1980) 451.
- [6] G. W. Robinson, *Water in biology, chemistry and physics: Experimental overviews and computational methodologies*, World Scientific, Singapore 1996.
- [7] P. Ball, *H₂O - Biographie des Wassers*, Piper, München 2001.
- [8] M. P. Allen, D. J. Tildesley *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- [9] I. Ohmine, H. Tanaka *Chem. Rev.* **93** (1993) 2545.
- [10] A. Wallqvist, R. D. Mountain in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd *Reviews in computational chemistry*, Wiley, New York Vol. **13** (1999) 183.
- [11] B. Guillot *J. Mol. Liq.* **101** (2002) 219.
- [12] T. Head-Gordon, G. Hura, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2651.
- [13] A. Rahman, F. Stillinger *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3336.
- [14] R. P. Feynman, A. R. Hibbs *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill, New York 1965.
- [15] R. P. Feynman, *Statistical mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1972.
- [16] D. Chandler, P. G. Wolynes *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4078.
- [17] K. S. Schweizer, R. M. Stratt, D. Chandler, P. G. Wolynes *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1347.
- [18] B. J. Berne, D. Thirumalai *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37** (1987) 401.
- [19] D. L. Freeman, J. D. Doll *Adv. Chem. Phys.* **70** (1988) 139.

- [20] J. D. Doll, D. L. Freeman *Adv. Chem. Phys.* **73** (1989) 289.
- [21] J. D. Doll, D. L. Freeman, T. L. Beck *Adv. Chem. Phys.* **78** (1990) 61.
- [22] J. D. Doll, J. E. Gubernatis (Eds.) *Quantum simulations of condensed matter phenomena*, World Scientific, Singapore 1991.
- [23] D. Chandler in D. Levesque, J. P. Hansen, J. Zinn-Justin (Eds.) *Liquides, Cristallisation et Transition Vitreuse, Les Houches, Session LI*, Elsevier, Amsterdam 1991.
- [24] M. Parrinello, A. Rahman *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 860.
- [25] J. Cao, G. A. Voth *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 10070.
- [26] J. Cao, G. A. Voth *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5106.
- [27] J. Cao, G. A. Voth *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 6157.
- [28] J. Cao, G. A. Voth *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 6168.
- [29] R. Car, M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2471.
- [30] M. P. Hodges, A. J. Stone, S. S. Xantheas *J. Phys. Chem.* **A 101** (1997) 9163.
- [31] M. J. Elrod, R. J. Saykally *Chem. Rev.* **94** (1994) 1975.
- [32] E. M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 4386.
- [33] E. M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 4404.
- [34] W. Koch, M. C. Holthausen *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [35] D. Marx, M. Parrinello *Z. Phys.* **B 95** (1994) 143.
- [36] D. Marx, M. Parrinello *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 4077.
- [37] D. Marx, M. E. Tuckerman, G. J. Martyna *Comp. Phys. Comm.* **118** (1999) 166.
- [38] R. A. Kuharski, P. J. Rossky *Chem. Phys. Lett.* **103** (1984) 357.
- [39] G. S. Delbuono, P. J. Rossky, J. Schnitker *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 3728.
- [40] J. Lobaugh, G. A. Voth *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 2400.
- [41] B. Guillot, Y. Guissani *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 10162.
- [42] H. A. Stern, B. J. Berne *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 7622.
- [43] L. H. de la Peña, P. G. Kusalik *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 5992.
- [44] E. Schwegler, G. Galli, F. Gygi *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2429.
- [45] P. L. Silvestrelli, M. Parrinello *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 3572.
- [46] M. Sprik, J. Hutter, M. Parrinello *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1142.

- [47] S. Izvekov, G. A. Voth *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 10372.
- [48] M. Allesch, E. Schwegler, F. Gygi, G. Galli *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 5192.
- [49] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi, G. Galli *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 300.
- [50] E. Schwegler, J. C. Grossman, F. Gygi, G. Galli *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 5400.
- [51] I. F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. I. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12990.
- [52] B. Chen, I. Ivanov, M. L. Klein, M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) Artikel 215503.
- [53] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello *Nature* **397** (1999) 601.
- [54] D. Marx, M. E. Tuckerman, M. Parrinello *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) A153.
- [55] D. J. Wales in P. von Ragué Schleyer (Ed.) *Encyclopedia of computational chemistry*, John Wiley, (1998), 3183.
- [56] F. N. Keutsch, R. J. Saykally *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **98** (2001) 10533.
- [57] D. J. Wales *Energy landscapes*, Cambridge University Press, Cambridge, UK 2003.
- [58] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, R. J. Saykally *Chem. Rev.* **103** (2003) 2533.
- [59] D. J. Wales *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 11180.
- [60] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, H. B. Bürgi *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 5228.
- [61] M. Schütz, G. Rauhut, H. J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 5997.
- [62] I. M. B. Nielsen, E. T. Seidl, C. L. Janssen *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 9435.
- [63] S. S. Xantheas, C. J. Burnham, R. J. Harrison *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 1493.
- [64] M. Schütz, W. Klopper, H. P. Lüthi, S. Leutwyler *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 6114.
- [65] D. J. Wales, T. R. Walsh *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6957.
- [66] D. J. Wales, J. P. K. Doye, M. A. Miller, P. N. Mortenson, T. R. Walsh *Adv. Chem. Phys.* **115** (2000) 1.
- [67] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 926.
- [68] C. Millot, J.-C. Soetens, M. T. C. Martins Costa, M. P. Hodges, A. J. Stone *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 754.
- [69] C. J. Burnham, S. S. Xantheas *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 1500.
- [70] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 5115.
- [71] S. S. Xantheas, E. Aprà *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 823.

- [72] G. S. Fanourgakis, E. Aprà, S. S. Xantheas *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 2655.
- [73] S. Scheiner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** (1994) 23.
- [74] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553.
- [75] J. H. van Lenthe, J. G. C. M. van Duijneveltdt-van de Rijdt, F. B. van Duijneveltdt *Adv. Chem. Phys.: Ab initio methods in quantum chemistry II* (1987) 521.
- [76] F. B. van Duijneveltdt, J. G. C. M. van Duijneveltdt-van de Rijdt, *Chem. Rev.* **94** (1994) 1873.
- [77] M. W. Feyereisen, D. Feller, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2993.
- [78] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 8821.
- [79] A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, O. Christiansen, I. M. Beck Nielsen, T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997) 150.
- [80] M. Schütz, S. Brdarski, P. O. Widmark, R. Lindh, G. Karlström *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4597.
- [81] W. Klopper, H. P. Lüthi *Mol. Phys.* **96** (1999) 559.
- [82] J. G. C. M. van Duijneveltdt-van de Rijdt, F. B. van Duijneveltdt *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 3812.
- [83] W. Klopper, J. G. C. M. van Duijneveltdt-van de Rijdt, F. B. van Duijneveltdt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 2227.
- [84] T. R. Dyke, J. S. Muentner *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 2929.
- [85] Z. S. Huang, R. E. Miller *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 8008.
- [86] Z. S. Huang, R. E. Miller *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 6613.
- [87] K. L. Busarow, R. C. Cohen, G. A. Blake, K. B. Laughlin, Y. T. Lee, R. J. Saykally *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 3937.
- [88] N. Pugliano, R. J. Saykally *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1832.
- [89] N. Pugliano, J. D. Cruzan, J. G. Loeser, R. J. Saykally *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 6600.
- [90] L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, F. N. Keutsch, R. S. Fellers, R. J. Saykally *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 10314.
- [91] P. E. S. Wormer, A. van der Avoird *Chem. Rev.* **100** (2000) 4109.
- [92] A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, R. Moszynski *Chem. Rev.* **94** (1994) 1931.
- [93] O. Engkvist, P.-O. Åstrand, G. Karlström, *Chem. Rev.* **100** (2000) 4087.
- [94] O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 1351.
- [95] K. T. Tang, J. P. Toennies *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3726.

- [96] E. M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 6687.
- [97] G. C. Groenenboom, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, E. M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 6702.
- [98] G. Murdachaew, K. Szalewicz *Faraday Discuss.* **118** (2001) 121.
- [99] B. T. Thole, *Chem. Phys.* **59** (1981) 341.
- [100] C. J. Burnham, J. Li, S. S. Xantheas, M. Leslie, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 4566.
- [101] N. Goldman, R. S. Fellers, M. G. Brown, L. B. Braly, C. J. Keoshian, C. Leforestier, R. J. Saykally *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 10148.
- [102] C. Leforestier, F. Gatti, R. S. Fellers, R. J. Saykally *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8710.
- [103] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, W. T. M. Mooij, F. B. van Duijneveldt *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 1169.
- [104] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz *Chem. Rev.* **94** (1994) 1887.
- [105] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams in E. Clementi (Ed.) *METCC-94 B STEF*, Cagliari (1993) 79.
- [106] R. Bukowski, W. C. P. Jankowski, B. Jeziorski, M. Jeziorska, S. A. Kucharski, A. J. Misquitta, R. Moszynski, K. Patkowski, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, P. E. S. Wormer, *SAPT2002: An ab initio program for many body symmetry-adapted perturbation theory calculation of intermolecular interaction energies*. Delaware, 2003.
- [107] H. L. Williams, E. M. Mas, K. Szalewicz *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 7374.
- [108] P. G. Burton, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 4696.
- [109] F. M. Tao, Y. K. Pan, *Chem. Phys. Lett* **194** (1992) 162.
- [110] F. M. Tao, Y. K. Pan, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 4989.
- [111] F. M. Tao, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 3049.
- [112] F. M. Tao, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 1129.
- [113] B. J. Smith, D. J. Swanton, J. A. Pople, H. F. Schaefer III, L. Radom *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1240.
- [114] G. S. Tschumper, M. L. Leininger, B. C. Hoffman, E. F. Valeev, H. F. Schaefer III, M. Quack *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 690.
- [115] T. Taketsugu, D. J. Wales, *Mol. Phys.* **100** (2002) 2793.
- [116] J. L. Finney, A. K. Soper, *Chem. Soc. Rev.* **23** (1994) 1.
- [117] A. K. Soper, *Chem. Phys.* **258** (2000) 121.
- [118] D. Chandler *Introduction to modern statistical mechanics*, Oxford University Press, New York (1987).

- [119] D. A. McQuarrie *Statistical thermodynamics*, Harper & Row, New York (1973).
- [120] G. K. Schenter, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 6573.
- [121] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40** (1932) 749.
- [122] J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **44** (1933) 31.
- [123] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 597.
- [124] M. Takahashi, M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 3765.
- [125] F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [126] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics*, Academic Press, London (1992).
- [127] H. B. G. Casimir, D. Polder *Phys. Rev.* **73** (1948) 360.
- [128] K. Szalewicz, B. Jeziorski, *Mol. Phys.* **38** (1979) 191.
- [129] S. Rybak, K. Szalewicz, B. Jeziorski, M. Jaszunski, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 5652.
- [130] B. Jeziorski, R. Moszynski, S. Rybak, K. Szalewicz in: U. Kaldor (Ed.) *Many-body methods in quantum chemistry. Lecture notes in chemistry* **52**. Springer, Berlin 65.
- [131] P. Jankowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 7441.
- [132] R. Moszynski, S. Rybak, S. M. Cybulski, G. Chałasiński *Chem. Phys. Lett.* **166** (1990) 609.
- [133] S. Rybak, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 6576.
- [134] R. Moszynski, B. Jeziorski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 8856.
- [135] R. Moszynski, S. M. Cybulski, G. Chałasiński *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 4998.
- [136] R. Moszynski, B. Jeziorski, K. Szalewicz *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1312.
- [137] R. Moszynski, B. Jeziorski, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5080.
- [138] G. Chałasiński, M. Gutowski, *Mol. Phys.* **54** (1985) 1173.
- [139] G. Karlström, A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **61** (1982) 1.
- [140] W. A. Sokalski, S. Roszak, P. C. Hariharan, J. J. Kaufman, *Int. J. Quant. Chem.* **23** (1983) 847.
- [141] R. Burcl, G. Chałasiński, R. Bukowski, M. M. Szczesniak, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 1498.
- [142] A. Koide, W. J. Meath, A. R. Allnatt *Chem. Phys.* **58** (1981) 105.
- [143] G. Chałasiński, B. Jeziorski, J. Andzelm, K. Szalewicz *Mol. Phys.* **33** (1977) 971.
- [144] G. Chałasiński, J. H. van Lenthe, T. P. Groen *Chem. Phys. Lett.* **110** (1984) 369.

- [145] W. Butscher, S. K. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 457.
- [146] C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys. Lett* **74** (1980) 277.
- [147] M. Gutowski, J. Verbeek, J. H. van Lenthe, G. Chałasiński *Chem. Phys.* **111** (1987) 271.
- [148] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F. B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 5019.
- [149] R. J. Vos, J. H. van Lenthe, F. B. van Duijneveldt *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 643.
- [150] M. M. Szczesniak, S. M. Chalasiniski, P. Cieplak *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 3078.
- [151] S. M. Cybulski, *Chem. Phys. Lett.* **228** (1994) 451.
- [152] B. Kukawska-Tarnawska, G. Chałasiński, K. Olszewski *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 4964.
- [153] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [154] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6769.
- [155] E. M. Mas, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 7606.
- [156] N. Runeberg, M. Schütz, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 7210.
- [157] J. Olsen, Vortrag auf dem *Symposium für theoretische Chemie 2004* in Gwatt.
- [158] V. R. Saunders, M. F. Guest, *ATMOL program package*. SERC Daresbury Laboratory, Daresbury, UK.
- [159] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F. R. Manby, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson *MOLPRO, version 2002.8, a package of ab initio programs* Birmingham, UK, 2004.
- [160] A. D. Buckingham *Adv. Phys. Chem.* **12** (1967) 107.
- [161] G. Hetzer, Dissertation, Universität Stuttgart 2000.
- [162] A. Messiah, *Quantenmechanik*, Band 2, de Gruyter, Berlin, 1990.
- [163] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [164] G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **104** (2000) 499.
- [165] K. Ohno, *Theor. Chim. Acta* **2** (1964) 219.
- [166] G. J. Klopman *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 4450.
- [167] M. Scholz, H.-J. Köhler *Quantenchemie* Band 3, Hüthig, Heidelberg 1981.
- [168] P. T. van Duijnen *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 2399.

- [169] P. W. W. Gill *Chem. Phys. Lett* **270** (1997) 193.
- [170] P. M. W. Gill, R. D. Adamson *Chem. Phys. Lett.* **261** (1996) 105.
- [171] P. M. W. Gill *Adv. Quant. Chem.* **25** (1994) 141.
- [172] *Maple 9.01* by Maplesoft, a division of Waterloo Maple, 2003.
- [173] K. Meyberg, P. Vachenauer, *Höhere Mathematik 1*, Springer, Berlin, 1999.
- [174] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik *Table of integrals, series and products*, Academic Press, San Diego (2000).
- [175] D. M. Brink, G. R. Satchler, *Angular momentum*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [176] E. Zeidler (Hrsg.), I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Grosche, V. Ziegler, D. Ziegler, *Teubner Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Stuttgart, 1996.
- [177] Y. P. Varshni, *Rev. Mod. Phys.* **29** (1957) 664.
- [178] D. Steele, E. R. Lippincott, J. T. Vanderslice, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962) 239.
- [179] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
- [180] G. Pöschl, E. Teller *Z. Phys.* **83** (1933) 143.
- [181] R. Rydberg, *Z. Phys.* **73** (1932) 376.
- [182] C. C. J. Roothaan *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1445.
- [183] J. Cioslowski, in P. von Ragué Schleyer (Ed.) *Encyclopedia of computational chemistry*, John Wiley, (1998), 892.
- [184] P. M. W. Gill, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15421.
- [185] J. Fernández Rico, R. López, I. Ema, G. Ramírez *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 533.
- [186] M. Yanez, R. F. Stewart, J. A. Pople, *Acta Crystallogr.* **A34** (1978) 641.
- [187] A. M. Lee, P. M. W. Gill, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998) 226.
- [188] J. Fernández Rico, R. López, G. Ramírez *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 4213.
- [189] R. J. Wheatley, J. B. O. Mitchell, *J. Comp. Chem.* **15** (1994) 1187.
- [190] R. J. Wheatley, *Mol. Phys.* **86** (1995) 443.
- [191] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **2** (1973) 41.
- [192] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 4496.
- [193] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 3396.
- [194] S. H. Patil, K. T. Tang, *Asymptotic Methods in Quantum Mechanics*, Springer Series in Chemical Physics **64**, Springer, Berlin, 2000.

- [195] H.-J. Glaeske, J. Reinhold, P. Volkmer, *Quantenchemie - ein Lehrgang, Band 5, ausgewählte mathematische Methoden der Chemie*, Hüthig, Heidelberg, 1987.
- [196] F. E. Harris, H. H. Michels, *Advan. Chem. Phys.* **13** (1967) 205.
- [197] C. A. Weatherford, *ETO multicenter molecular integrals*, Reidel, Dordrecht (1981).
- [198] M. P. Barnett in B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg, *Methods in computational physics* **2**, Academic Press, New York, 1963, Seite 95.
- [199] F. E. Harris, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 4770.
- [200] W. Hierse, P. M. Oppeneer, *Int. J. Quant. Chem.* **52** (1994) 1249.
- [201] J. I. Whitten, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 359.
- [202] A. A. Frost, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 3707.
- [203] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995) 283
- [204] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997) 119.
- [205] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian-03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [206] L. Laaksonen, *gOpenMol*, Version 2.32 (2003).
- [207] A. J. Stone, in G. R. Luckhurst, G. W. Gray (Eds.) *The molecular physics of liquid crystals*, Academic Press (1979), 31.
- [208] S. L. Price, A. J. Stone *Mol. Phys.* **40** (1980) 805.
- [209] C. Millot, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **77** (1992) 439.
- [210] Y. S. Kim, S. K. Kim, W. D. Lee *Chem. Phys. Lett.* **80** (1981) 574.
- [211] R. J. Wheatley, S. L. Price *Mol. Phys.* **69** (1990) 507.
- [212] G. Jansen, C. Hättig, B. A. Heß, J. G. Ángyán *Molec. Phys.* **88** (1996) 69.
- [213] R. Bukowski *Asymptotics manual for SAPT users* 2002.

- [214] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Dover Publications, Mineola, 1989.
- [215] A. J. Stone *Chem. Phys. Lett.* **211** (1993) 101.
- [216] P. E. S. Wormer, H. Hettema, *POLCOR package*, University of Nijmegen, The Netherlands, 1992; P. E. S. Wormer, H. Hettema, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 5592.
- [217] C. Hättig, G. Jansen, B. A. Heß, J. G. Ángyán *Molec. Phys.* **91** (1997) 145.
- [218] A. Stone, A. Dullweber, M. Hodges, P. Popelier, D. Wales *ORIENT version 3.2j* (1997).
- [219] D. R. Lide (Ed.) *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton (1996).
- [220] B. Stroustrup, *Die C++ Programmiersprache*, Addison-Wesley, Bonn 1998.
- [221] J. H. Luscombe, M. Luban *Phys. Rev. E* **57** (1998) 7274.
- [222] C. Hättig, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 341.
- [223] E. Gamma, R. Helm, R. Johnson, J. Vlissides *Design patterns - elements of reusable object oriented software*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1995.
- [224] E. U. Condon, G. H. Shortley, *Theory of atomic spectra*, Cambridge University Press, 1935.
- [225] G. B. Arfken, H. J. Weber, *Mathematical methods for physics*, Academic Press, San Diego 1995.
- [226] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin 1982.
- [227] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [228] L. C. Biedenharn, J. D. Louck, *Angular momentum in quantum physics, encyclopedia of mathematics and its applications*, Vol. **8**, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1981.
- [229] B. L. Silver, *Irreducible tensor methods*, Academic Press, New York, 1976.
- [230] U. Fano, G. Racah, *Irreducible tensorial sets*, Academic Press, New York, 1959.
- [231] E. P. Wigner, *Group theory and its application to the theory of atomic spectra*, Academic Press, New York, 1959.
- [232] A. Lindner, *Drehimpulse in der Quantenmechanik*, Teubner, Stuttgart, 1984.
- [233] A. R. Edmonds, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1974.
- [234] M. E. Rose, *Elementary theory of angular momentum*, Wiley, New York, 1957.
- [235] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, *Quantum theory of angular momentum*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [236] R. N. Zare, *Angular momentum*, Wiley, New York, 1988.

- [237] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994.
- [238] M. Bouten, *Physica* **42** (1969) 572.
- [239] A. A. Wolf, *Amer. J. Phys.* **37** (1969) 531.

Anhang A

Für die Untersuchung der Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze verwendete Geometrien

xyz-Koordinaten (in Å) der in dem Kapitel über die Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze mit H-H bezeichneten Geometrie.

	x	y	z
O	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.040528	0.000000	0.970777
H	0.928766	0.000000	-0.285382
F	0.000000	0.000000	1.750000
O	0.000000	0.000000	3.500000
H	-0.040528	0.000000	2.529223
H	-0.928766	0.000000	3.785382

xyz-Koordinaten (in Å) der in dem Kapitel über die Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze mit H-X2 bezeichneten Geometrie.

	x	y	z
O	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.000000	0.000000	0.971601
H	0.939840	0.000000	-0.246387
F	-0.174772	0.000000	1.465969
O	-0.349550	0.000000	2.931981
H	-0.877487	-0.769228	3.203237
H	-0.877487	0.769228	3.203237

xyz-Koordinaten (in Å) der in dem Kapitel über die Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze mit H-X1 bezeichneten Geometrie.

	x	y	z
O	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.000000	0.000000	0.971601
H	0.939840	0.000000	-0.246387
F	-0.174774	0.000000	1.215989
O	-0.349550	0.000000	2.431981
H	-0.877487	-0.769228	2.703237
H	-0.877487	0.769228	2.703237

xyz-Koordinaten (in Å) der in dem Kapitel über die Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze mit H-X3 bezeichneten Geometrie.

	x	y	z
O	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.000000	0.000000	0.971601
H	0.939840	0.000000	-0.246387
F	-0.174777	0.000000	1.716002
O	-0.349550	0.000000	3.431981
H	-0.877487	-0.769228	3.703237
H	-0.877487	0.769228	3.703237

xyz-Koordinaten (in Å) der in dem Kapitel über die Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze mit X-HH bezeichneten Geometrie.

	x	y	z
O	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.769237	-0.484647	-0.342697
H	-0.769237	-0.484647	-0.342697
F	0.000000	0.000000	1.476405
O	0.000000	0.000000	2.952809
H	-0.769237	0.000000	2.359240
H	0.769237	0.000000	2.359240

xyz-Koordinaten (in Å) der in dem Kapitel über die Effekte der Bondfunktionen und der Basis-Teilsätze mit X-X bezeichneten Geometrie.

	x	y	z
O	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.769237	-0.484647	-0.342697
H	-0.769237	-0.484647	-0.342697
F	0.000000	0.000000	1.476405
O	0.000000	0.000000	2.952809
H	0.769237	0.484647	3.295506
H	-0.769237	0.484647	3.295506

Anhang B

Stationäre Punkte der gefitteten Potentialenergiefläche

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 1 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	-0.023149	0.000000	-0.149570
H	0.083906	-0.000000	0.816140
H	0.883847	-0.000000	-0.498017
O	0.010645	-0.000000	2.711885
H	-0.383851	0.769239	3.155394
H	-0.383851	-0.769239	3.155394

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 3 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	-0.053369	0.000000	-0.038677
H	0.855153	0.000000	-0.383124
H	0.049429	0.000000	0.927496
O	0.011346	-0.000000	2.854960
H	-0.867404	0.000000	3.269513
H	0.635189	0.000000	3.599860

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 2 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	0.000088	-0.000090	0.000121
H	-0.564153	-0.713555	-0.341429
H	-0.000841	-0.125081	0.963674
O	-0.000088	0.000090	2.873311
H	-0.306291	-0.663705	3.513367
H	-0.349818	0.843199	3.206346

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 4 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	-0.025072	-0.113079	-0.068961
H	0.380197	0.621703	-0.558767
H	-0.573380	0.315505	0.609073
O	0.025072	0.113079	2.838146
H	0.573380	-0.315505	2.160112
H	-0.380197	-0.621703	3.327951

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 5 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	0.025971	0.064585	-0.080311
H	0.235026	-0.662520	-0.689960
H	-0.580623	-0.326160	0.570395
O	-0.069326	0.005394	2.826216
H	0.488675	-0.505580	3.435803
H	0.550603	0.374600	2.175500

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 7 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	-0.036423	0.000000	-0.007482
H	0.935177	0.000000	-0.000482
H	-0.276038	-0.000000	-0.949097
O	0.018607	-0.000000	2.989413
H	-0.187045	-0.769239	2.432605
H	-0.187045	0.769239	2.432605

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 9 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	-0.000000	0.000000	-0.131076
H	0.769239	-0.000000	0.462495
H	-0.769239	-0.000000	0.462495
O	0.000000	-0.000000	2.917055
H	-0.000000	-0.769239	3.510627
H	-0.000000	0.769239	3.510627

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 6 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	0.060676	0.000000	-0.008682
H	-0.310385	-0.000000	-0.906663
H	-0.713855	-0.000000	0.577967
O	-0.060676	0.000000	2.742941
H	0.713855	-0.000000	2.156292
H	0.310385	-0.000000	3.640922

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 8 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	0.000000	0.038039	-0.019940
H	0.769239	-0.462558	0.299012
H	-0.769239	-0.462558	0.299012
O	-0.000000	-0.038039	3.401382
H	0.769239	0.462558	3.082431
H	-0.769239	0.462558	3.082431

xyz-Koordinaten (in Å) des stationären Punktes der gefitteten Potentialenergiefläche, der der Geometrie 10 aus Abbildung 2.1 entspricht. Die Potentialenergiefläche wurde in Kapitel 12.2 erläutert.

	x	y	z
O	-0.000000	-0.000000	0.011416
H	0.769239	0.000000	-0.582156
H	-0.769239	0.000000	-0.582156
O	0.000000	0.000000	3.224643
H	0.769239	-0.000000	2.631071
H	-0.769239	-0.000000	2.631071

Anhang C

Untersuchte Geometrien

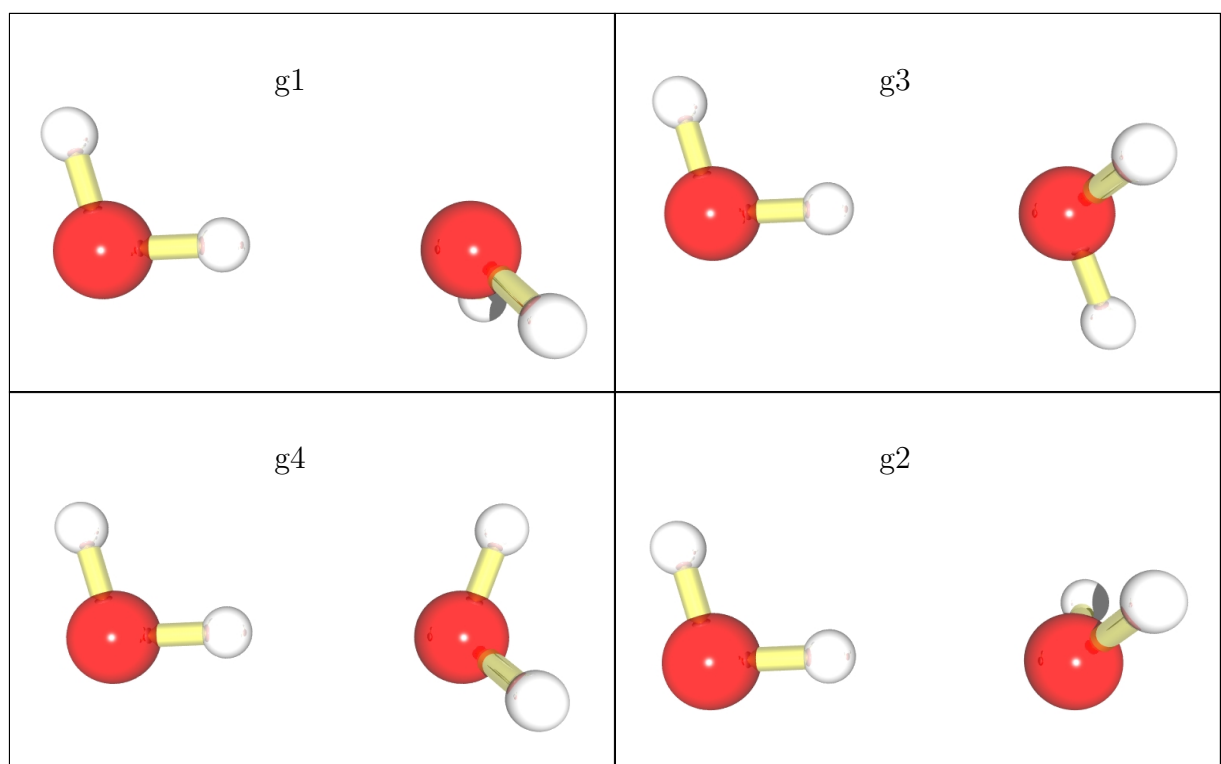


Abbildung C.1: Spitze-Spitze-Geometrien, bei denen ein Wasserstoffatom und ein freies Elektronenpaar aufeinander gerichtet sind (H-X). Der Diederwinkel ist für g1 0° , für g3 60° , für g4 120° und für g2 180° .

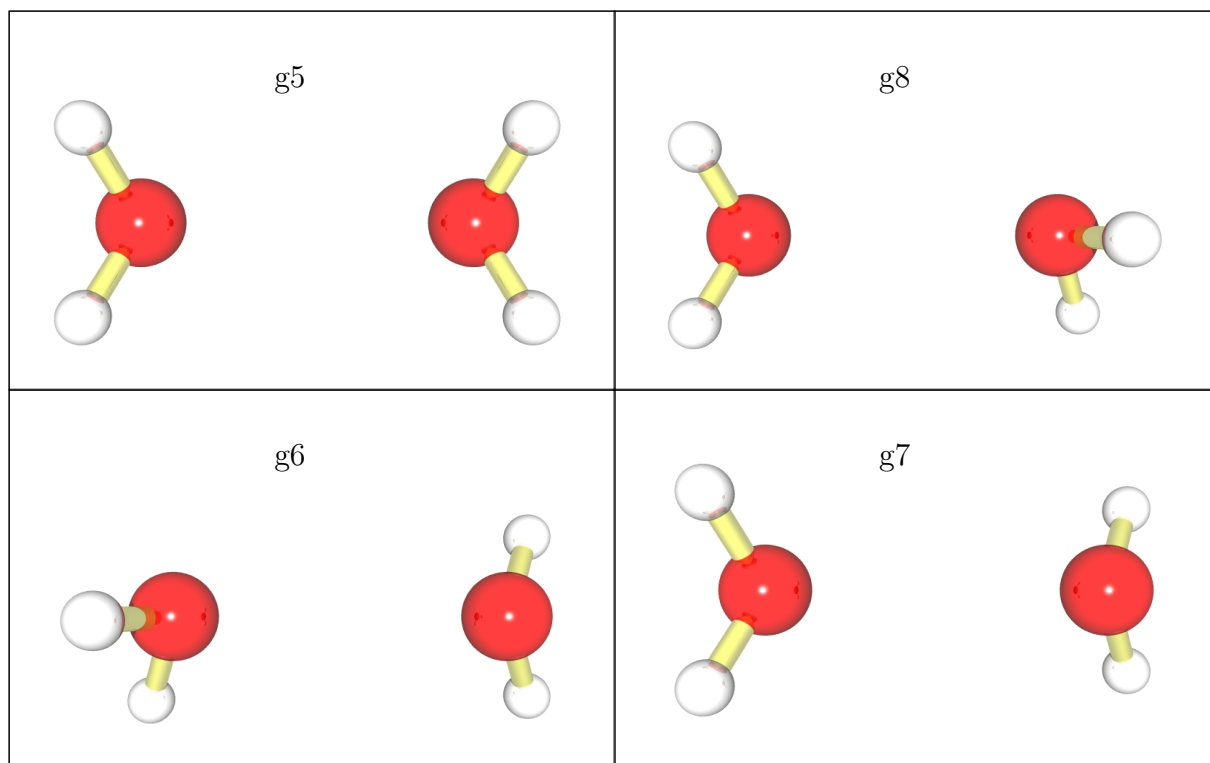


Abbildung C.2: Spitze-Spitze-Geometrien, bei denen zwei freie Elektronenpaare aufeinander gerichtet sind (X-X). Der Diederwinkel ist für g5 0°, für g8 60°, für g6 120° und für g7 180°.

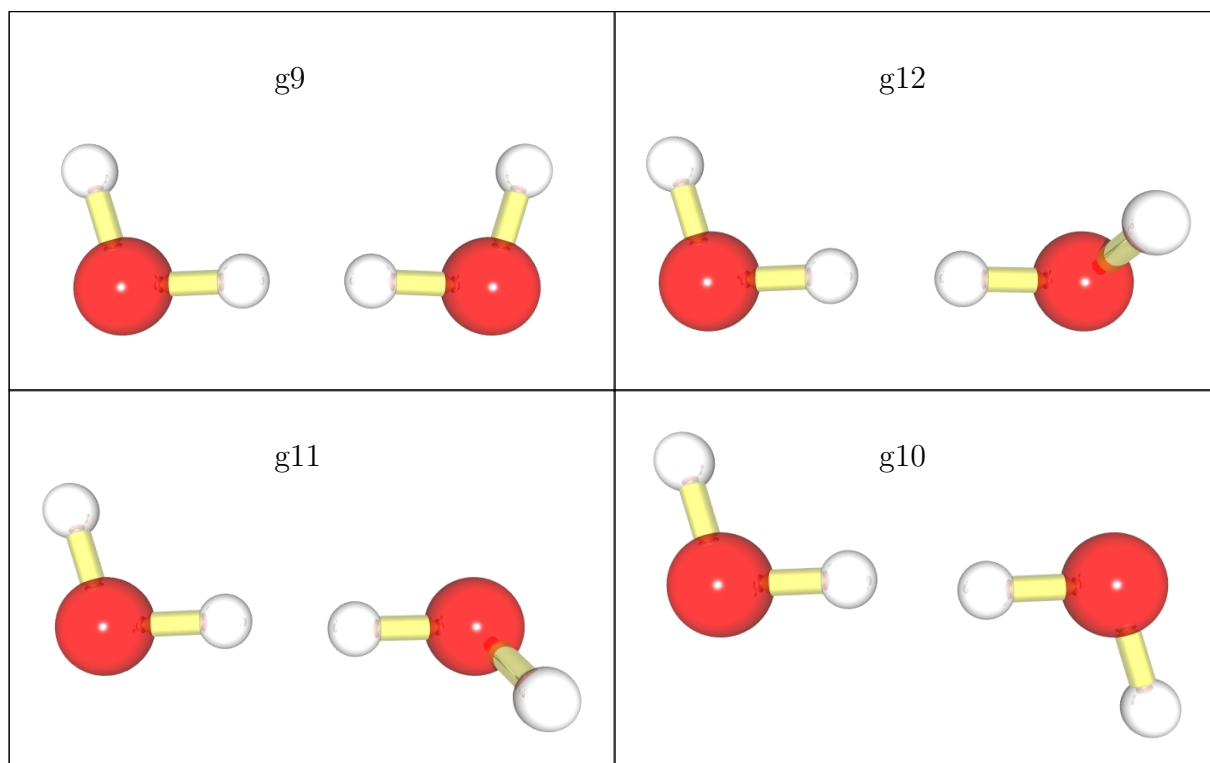


Abbildung C.3: Spitze-Spitze-Geometrien, bei denen zwei Wasserstoffatome aufeinander gerichtet sind (H-H). Der Diederwinkel ist für g9 0°, für g12 60°, für g11 120° und für g10 180°.

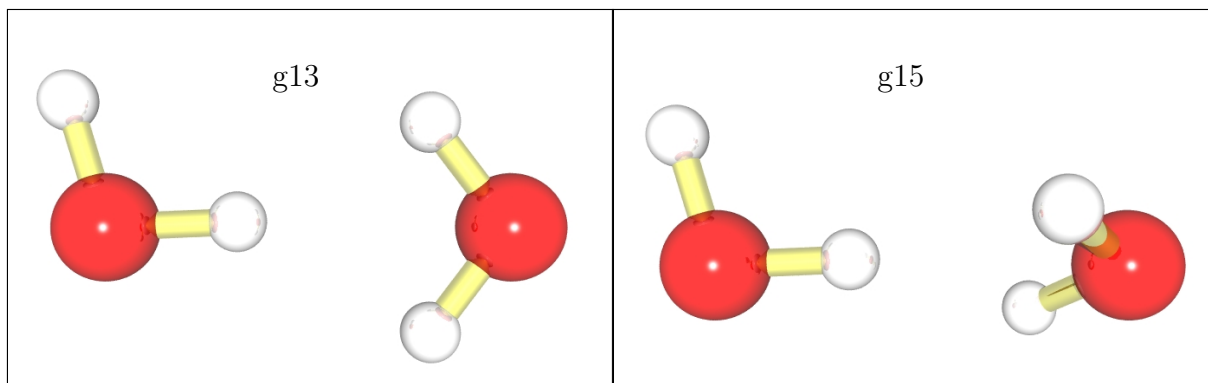


Abbildung C.4: Spitze-Kante-Geometrien, bei denen ein Wasserstoffatom auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante gerichtet ist (H-HH). Der Diederwinkel ist für g13 0° und für g15 60° .

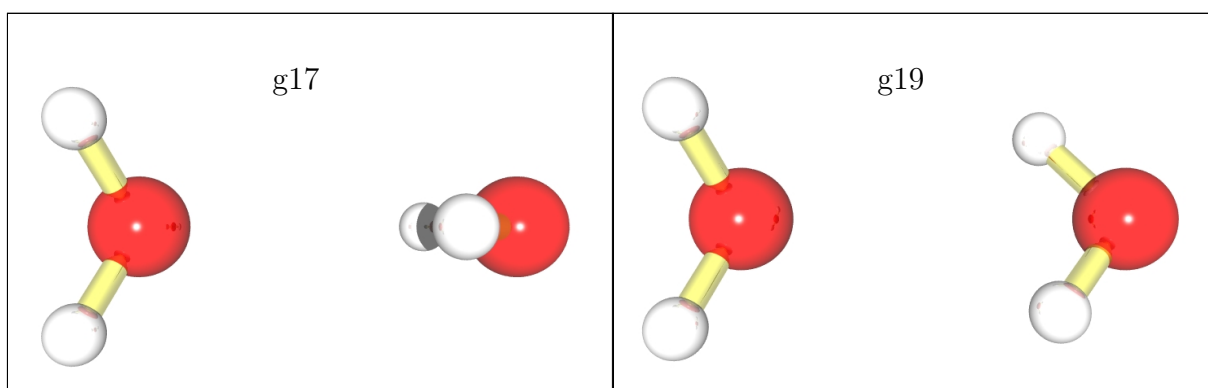


Abbildung C.5: Spitze-Kante-Geometrien, bei denen ein freies Elektronenpaar auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante gerichtet ist (X-HH). Der Diederwinkel ist für g17 0° und für g19 60° .

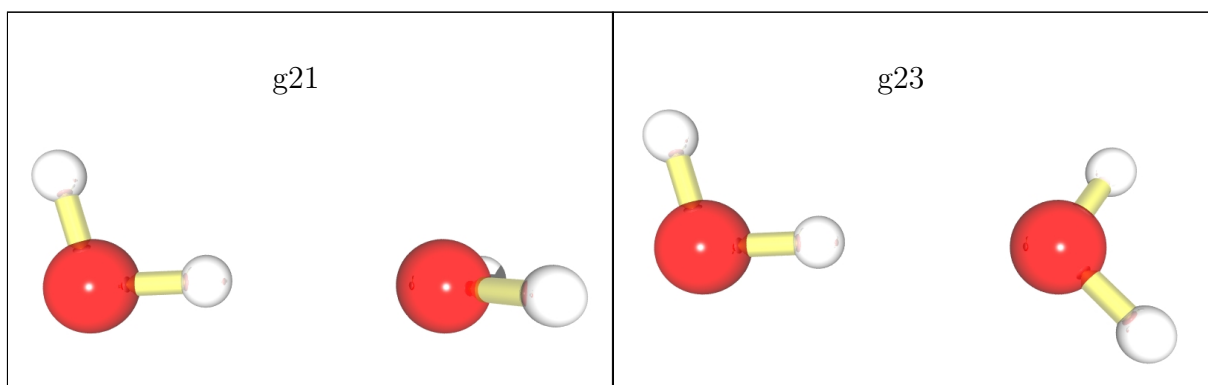


Abbildung C.6: Spitze-Kante-Geometrien, bei denen ein Wasserstoffatom auf eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (H-XX). Der Diederwinkel ist für g21 0° und für g23 60° .

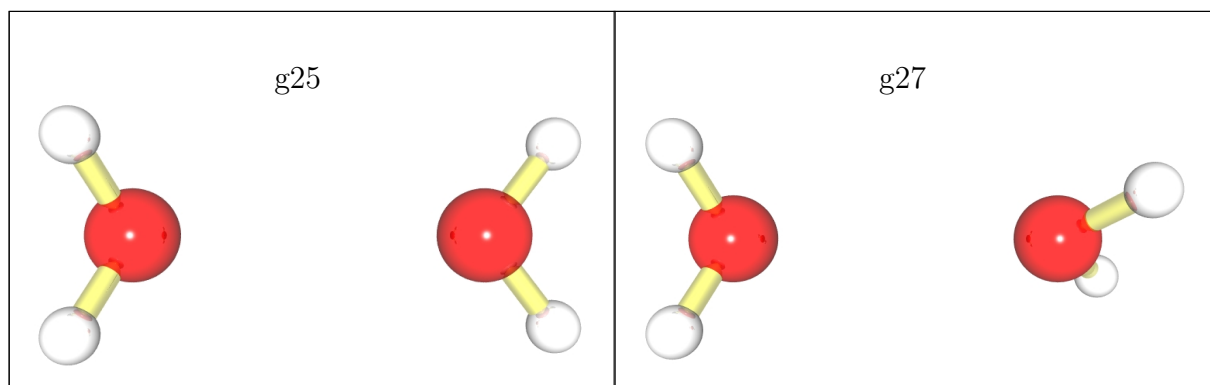


Abbildung C.7: Spitze-Kante-Geometrien, bei denen ein freies Elektronenpaar auf eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (X-XX). Der Diederwinkel ist für g25 0° und für g27 60° .

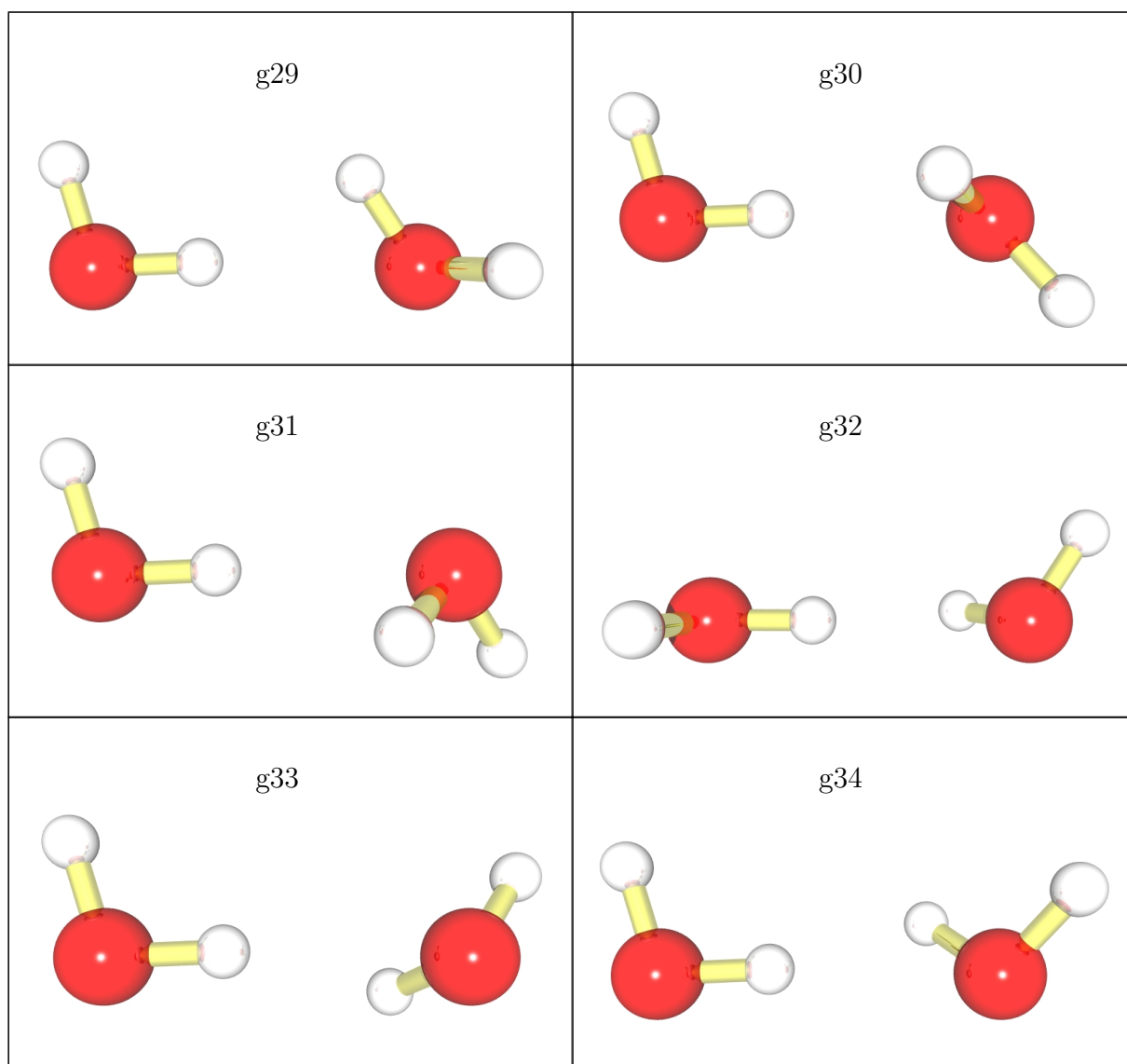


Abbildung C.8: Spitze-Kante-Geometrien, bei denen ein Wasserstoffatom auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (H-HX). Der Diederwinkel ist für g29 0° , für g30 60° , für g31 120° , für g32 180° , für g33 240° und für g34 300° .

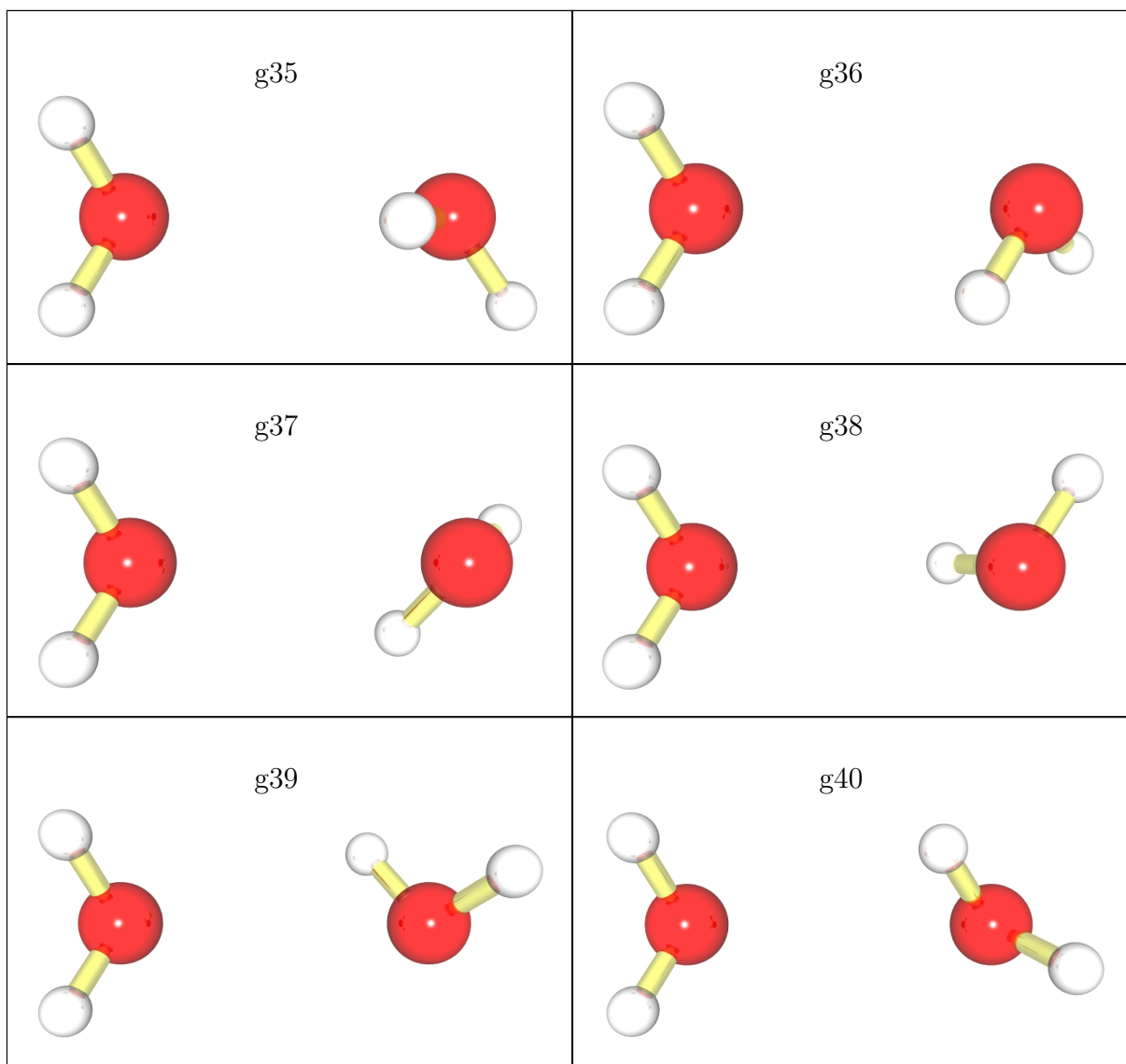


Abbildung C.9: Spitze-Kante-Geometrien, bei denen ein freies Elektronenpaar auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (X-HX). Der Diederwinkel ist für g35 0°, für g36 60°, für g37 120°, für g38 180°, für g39 240° und für g40 300°.

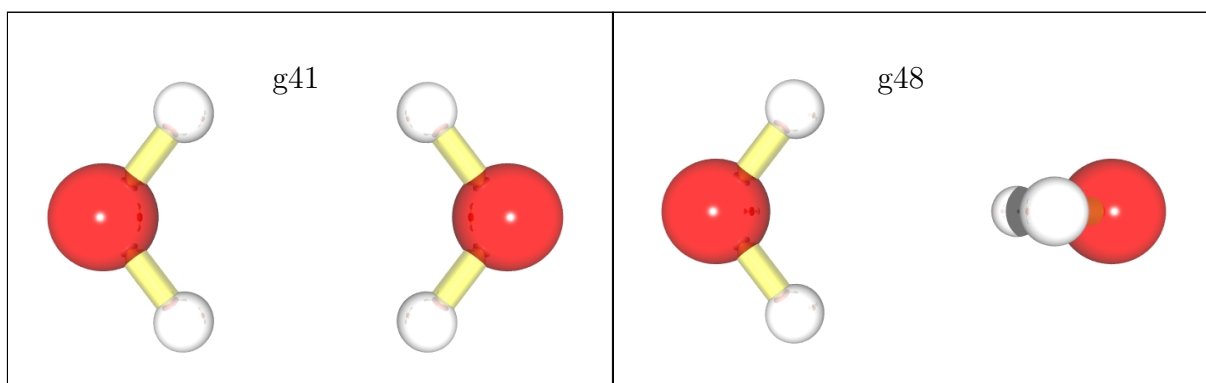


Abbildung C.10: Kante-Kante-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante gerichtet ist (HH-HH). Der Diederwinkel ist für g41 0° und für g48 90°.

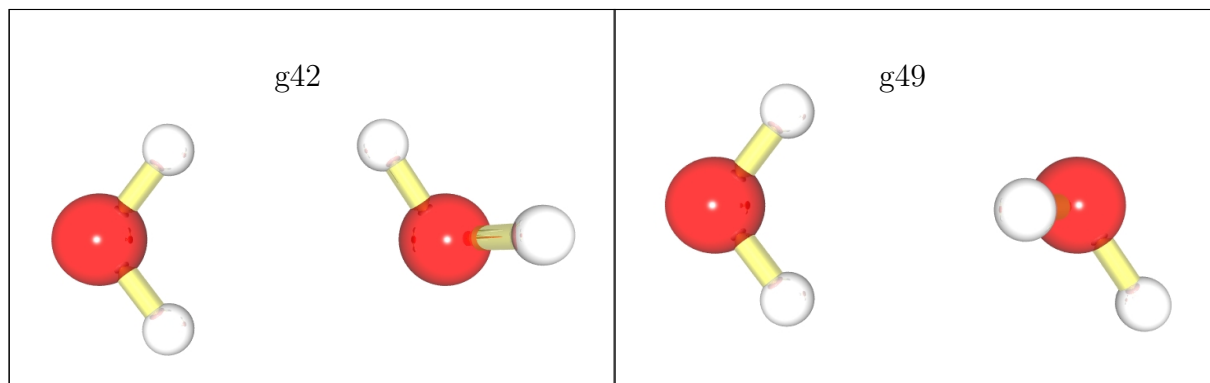


Abbildung C.11: Kante-Kante-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (HH-HX). Der Diederwinkel ist für g42 0° und für g49 90°.

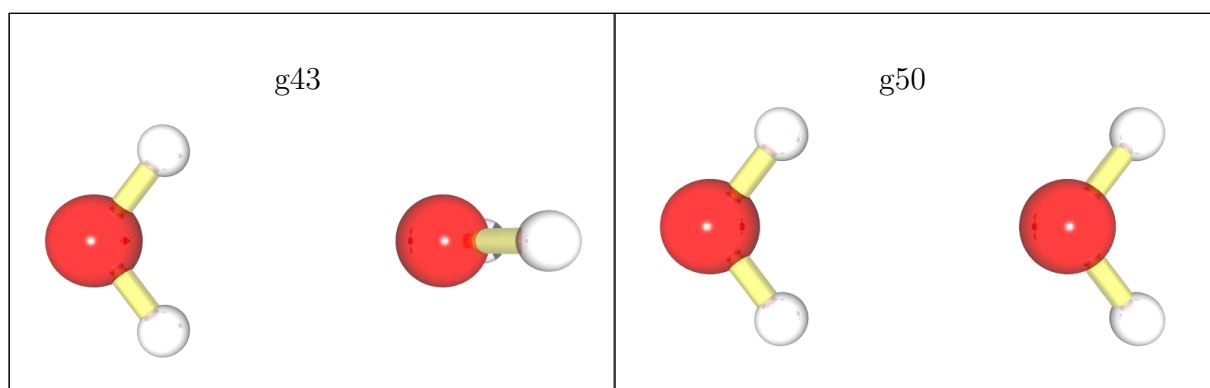


Abbildung C.12: Kante-Kante-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante auf eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (HH-XX). Der Diederwinkel ist für g43 0° und für g50 90°.

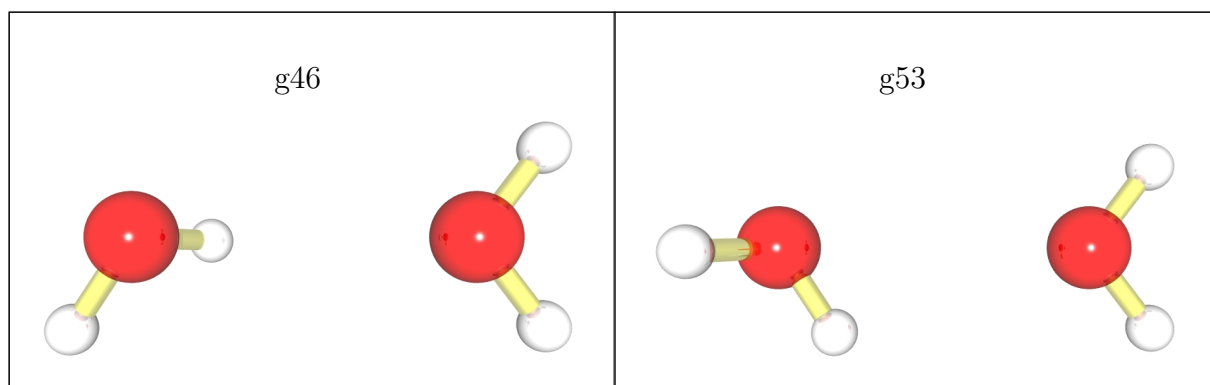


Abbildung C.13: Kante-Kante-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante auf eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (HX-XX). Der Diederwinkel ist für g46 0° und für g53 90°.

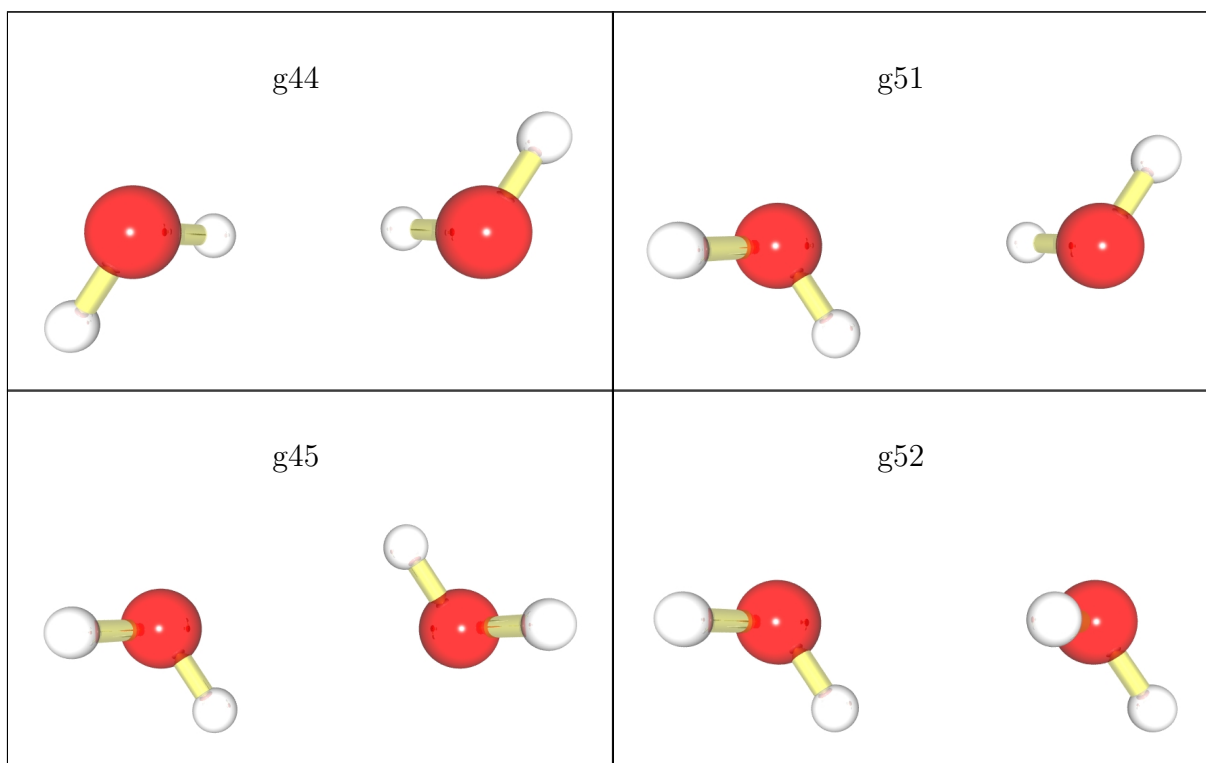


Abbildung C.14: Kante-Kante-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (HX-HX). Der Diederwinkel ist für g44 0° , für g51 90° , für g45 180° und für g52 270° .

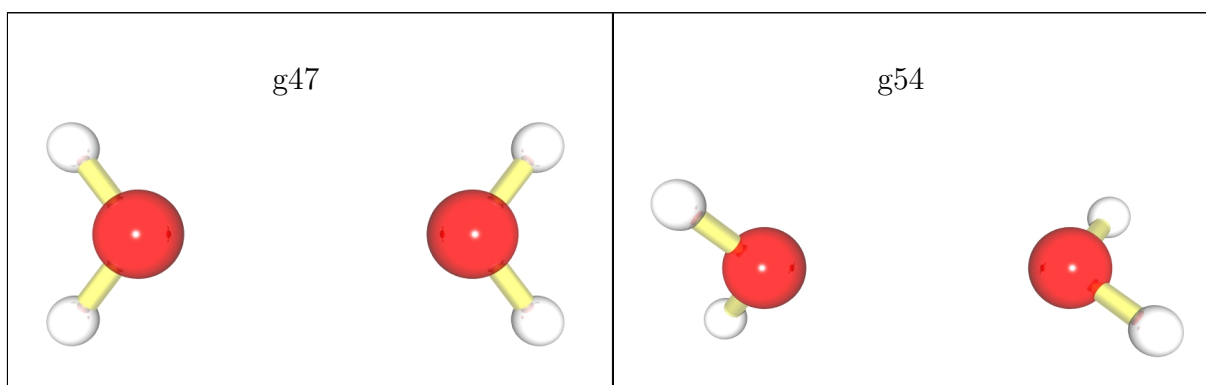


Abbildung C.15: Kante-Kante-Geometrien, bei denen eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante auf eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante gerichtet ist (XX-XX). Der Diederwinkel ist für g47 0° und für g54 90° .

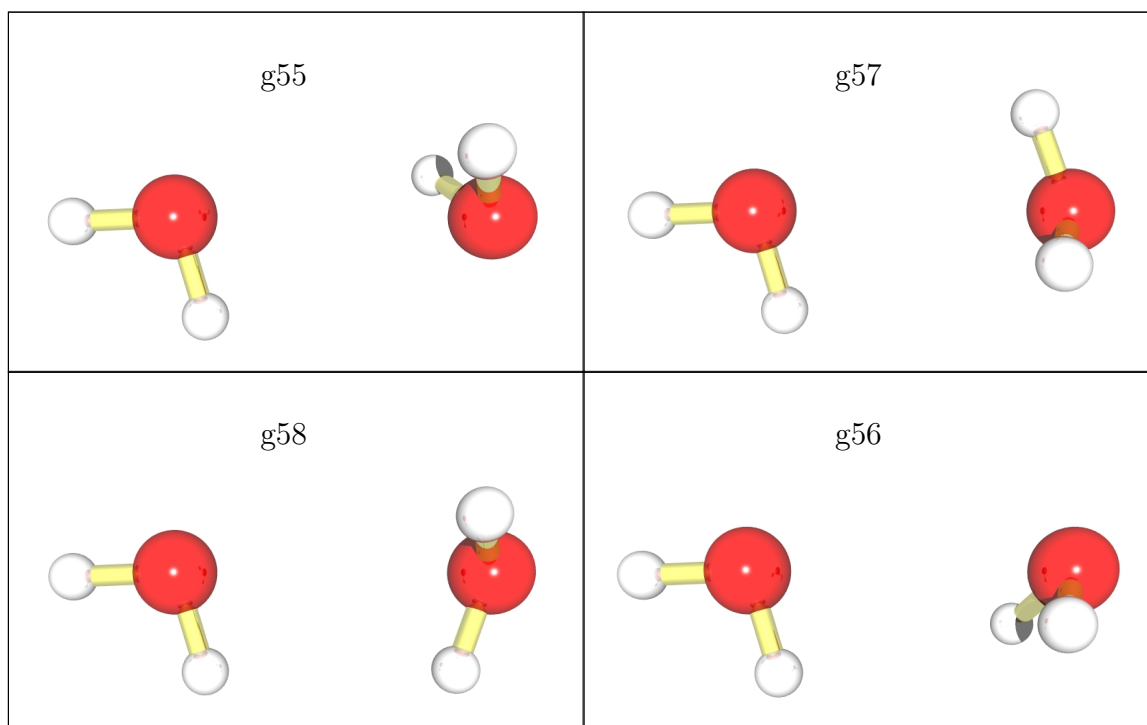


Abbildung C.16: Fläche-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HHX-HXX). Der Diederwinkel ist für g55 0° , für g57 60° , für g58 120° und für g56 180° .

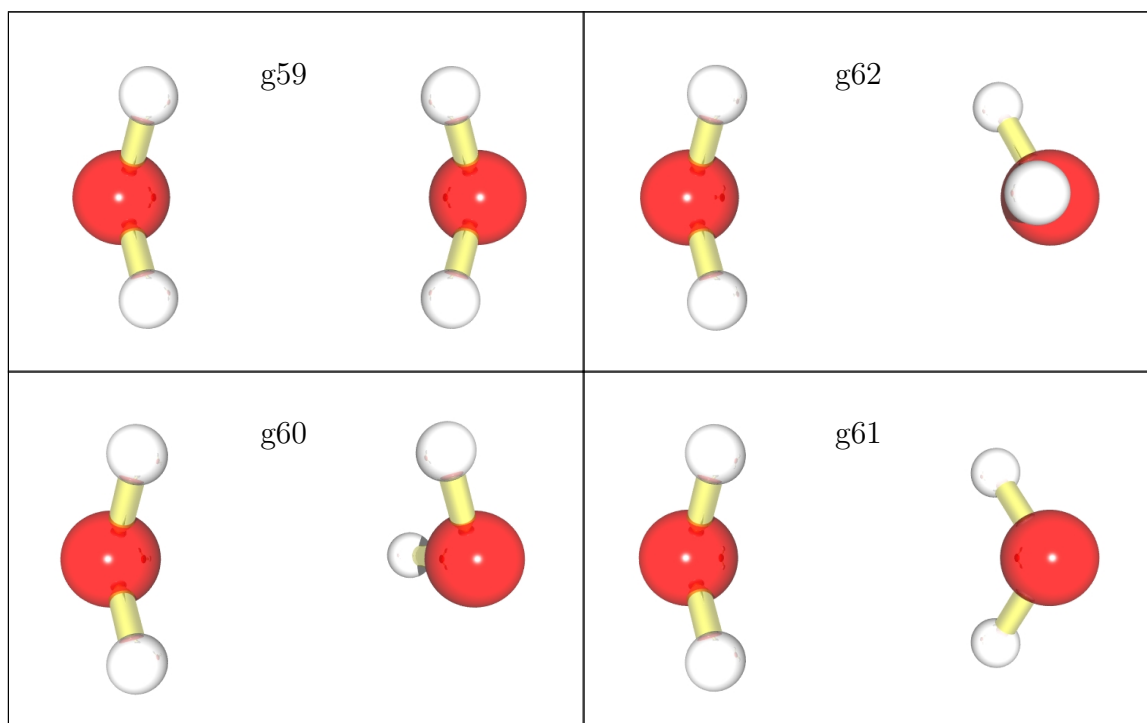


Abbildung C.17: Fläche-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HHX-HHX). Der Diederwinkel ist für g59 0° , für g62 60° , für g60 120° und für g61 180° .

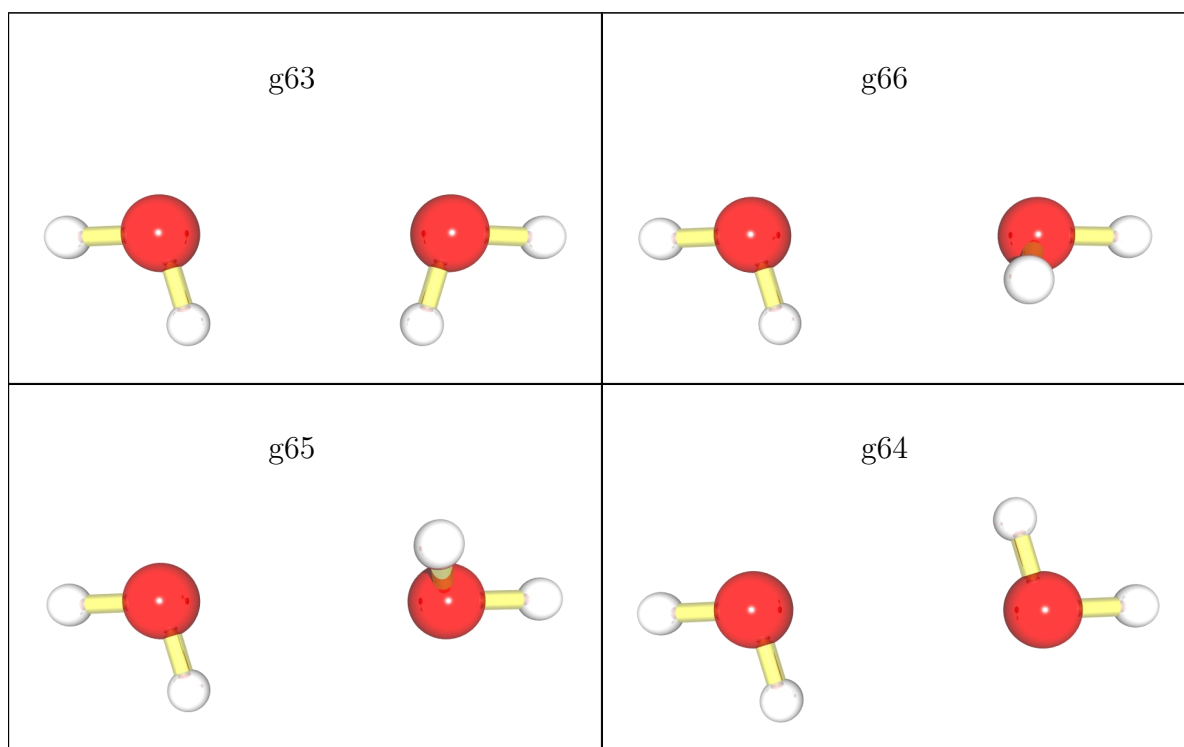


Abbildung C.18: Fläche-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HXX-HXX). Der Diederwinkel ist für g63 0° , für g66 60° , für g65 120° und für g64 180° .

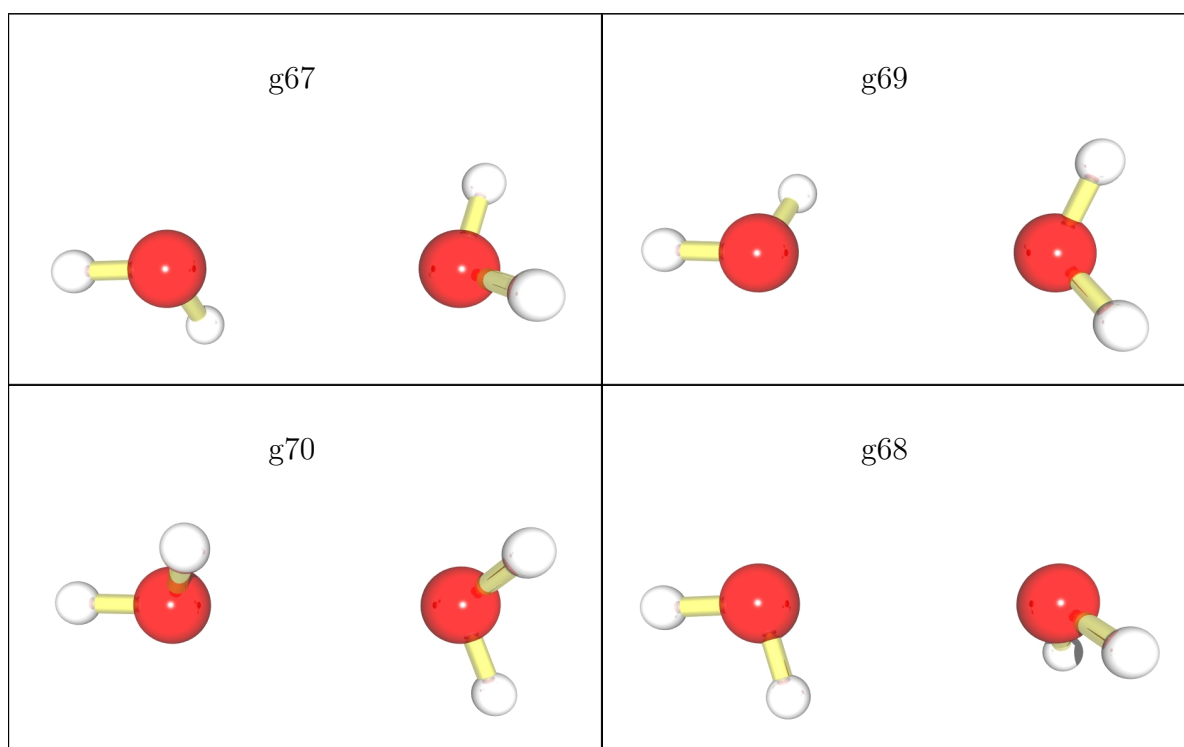


Abbildung C.19: Spitze-Fläche-Geometrien, bei denen eine Elektronenpaar-Spitze auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (X-HXX). Der Diederwinkel ist für g67 0° , für g69 60° , für g70 120° und für g68 180° .

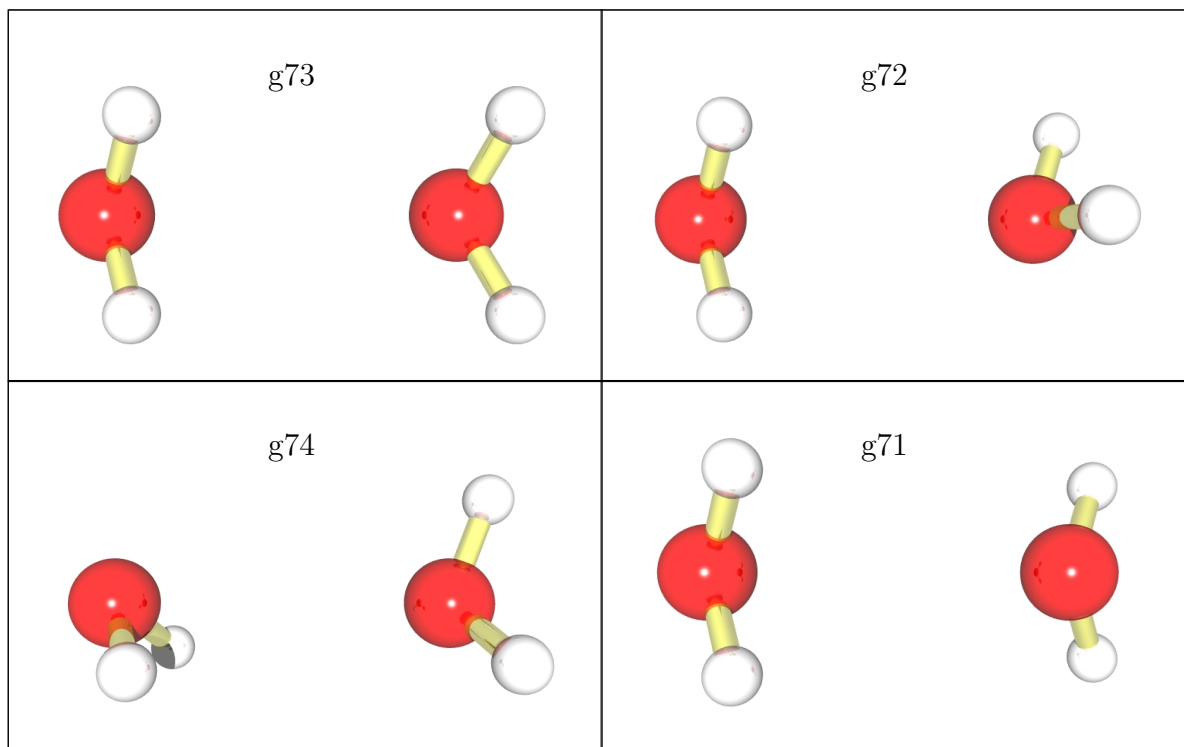


Abbildung C.20: Spitze-Fläche-Geometrien, bei denen eine Elektronenpaar-Spitze auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (X-HHX). Der Diederwinkel ist für g73 0°, für g72 60°, für g74 120° und für g71 180°.

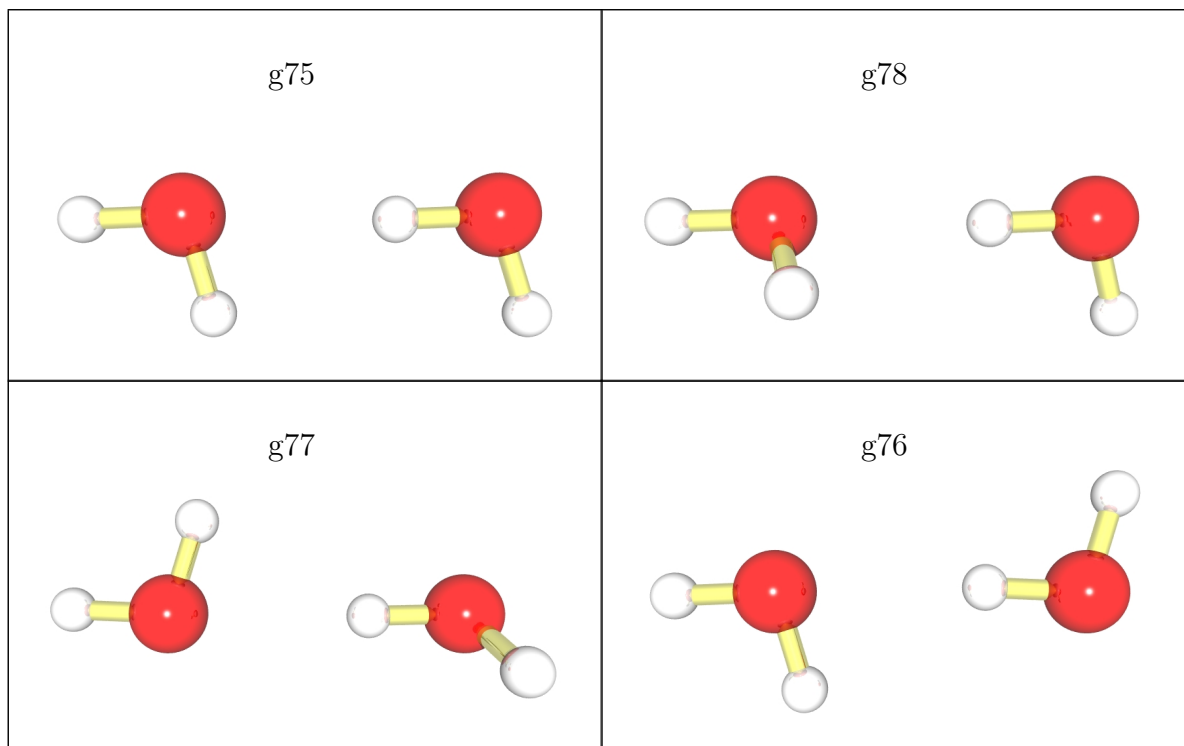


Abbildung C.21: Spitze-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Spitze auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (H-HXX). Der Diederwinkel ist für g75 0°, für g78 60°, für g77 120° und für g76 180°.

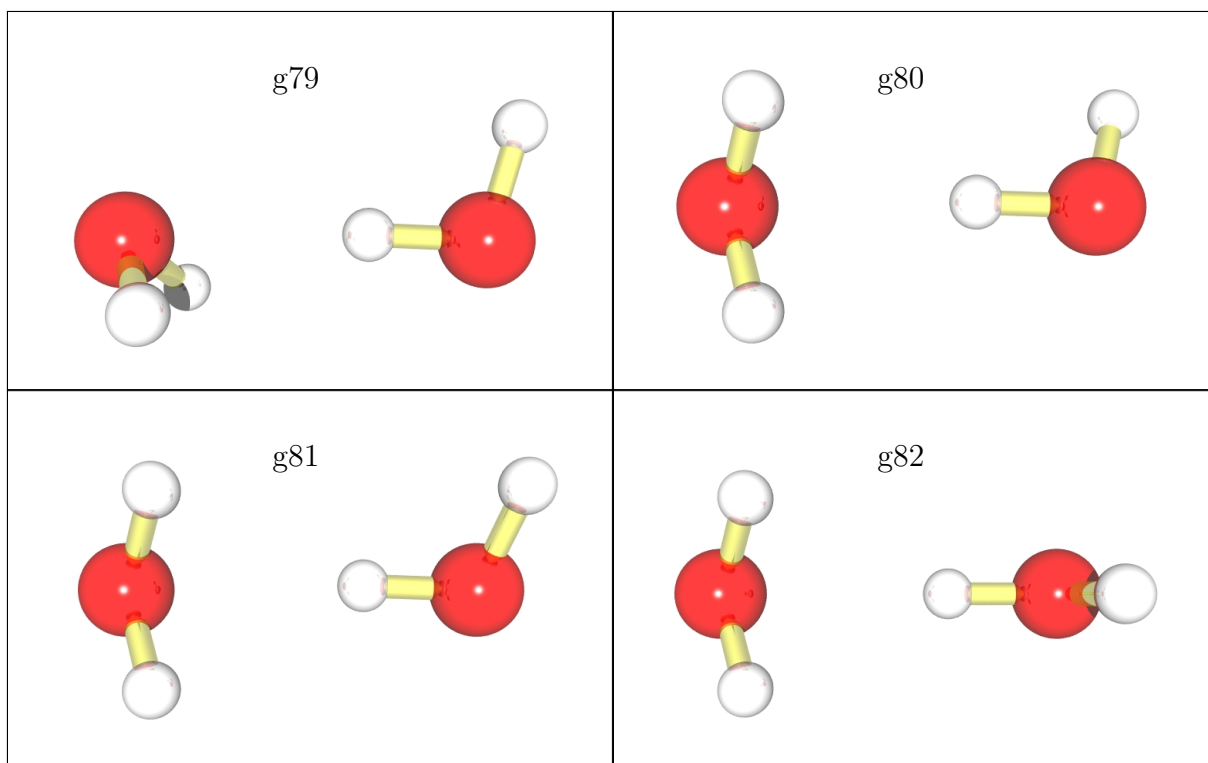


Abbildung C.22: Spitze-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Spitze auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (H-HHX). Der Diederwinkel ist für g79 0° , für g80 60° , für g81 120° und für g82 180° .

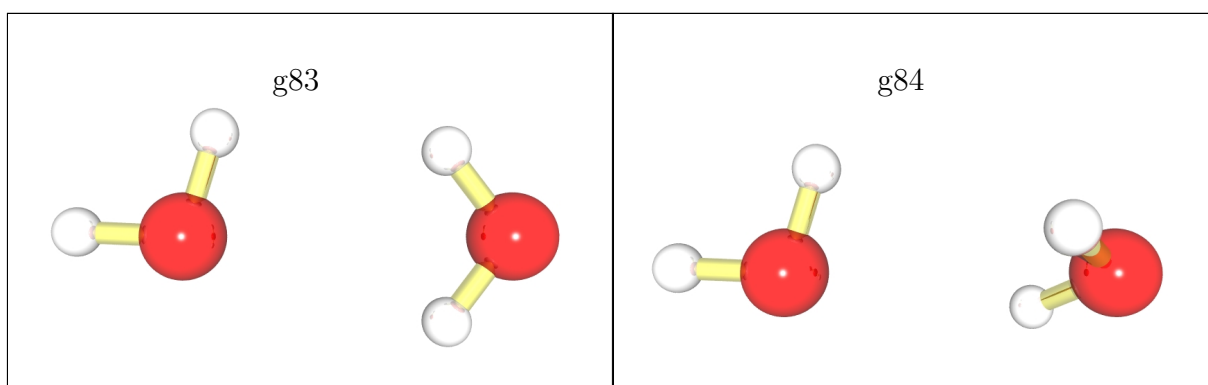


Abbildung C.23: Kante-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HH-HXX). Der Diederwinkel ist für g83 0° und für g84 60° .

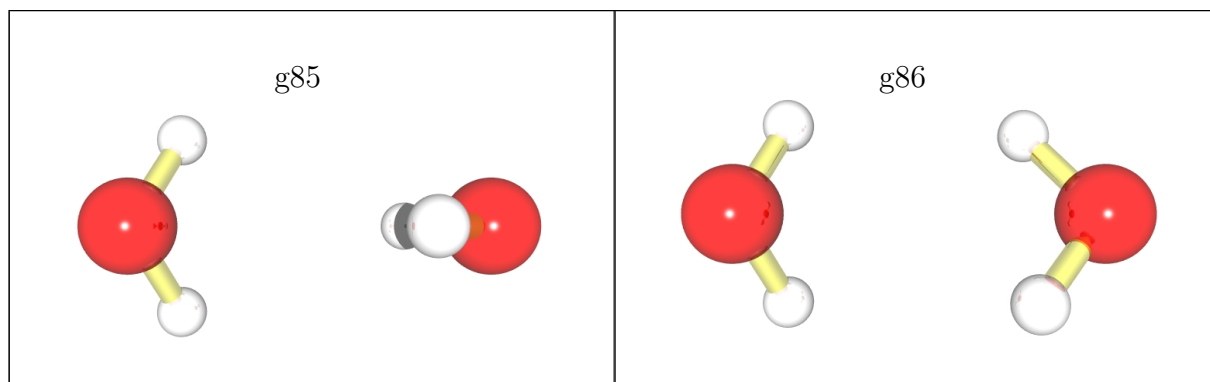


Abbildung C.24: Kante-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Kante auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HH-HHX). Der Diederwinkel ist für g85 0° und für g86 60° .

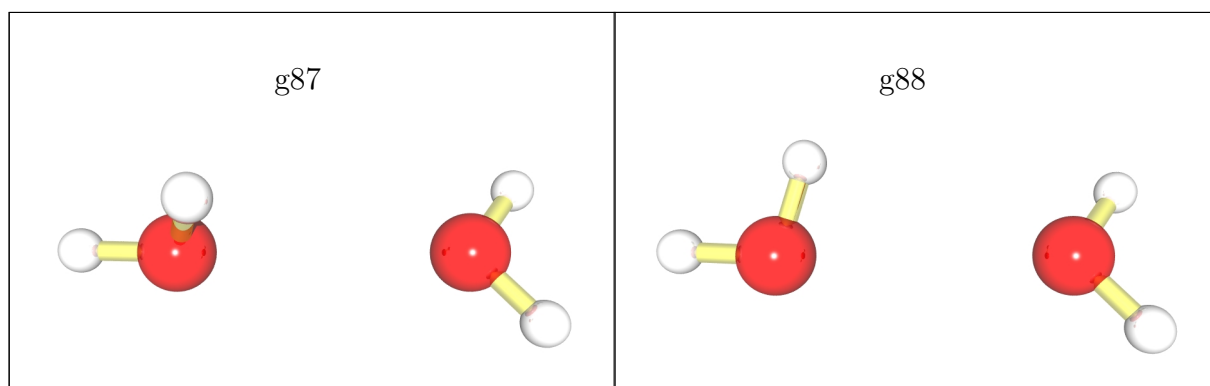


Abbildung C.25: Kante-Fläche-Geometrien, bei denen eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (XX-HXX). Der Diederwinkel ist für g87 0° und für g88 60° .

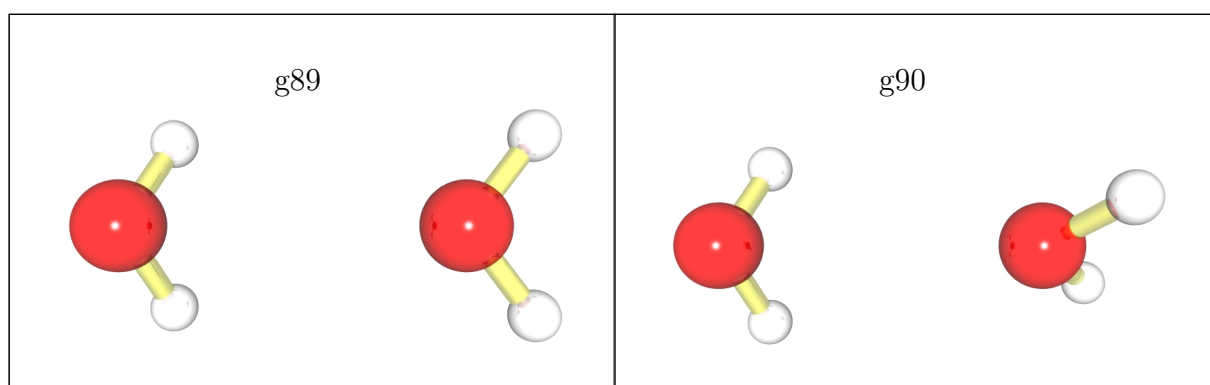


Abbildung C.26: Kante-Fläche-Geometrien, bei denen eine Elektronenpaar-Elektronenpaar-Kante auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (XX-HHX). Der Diederwinkel ist für g89 0° und für g90 60° .

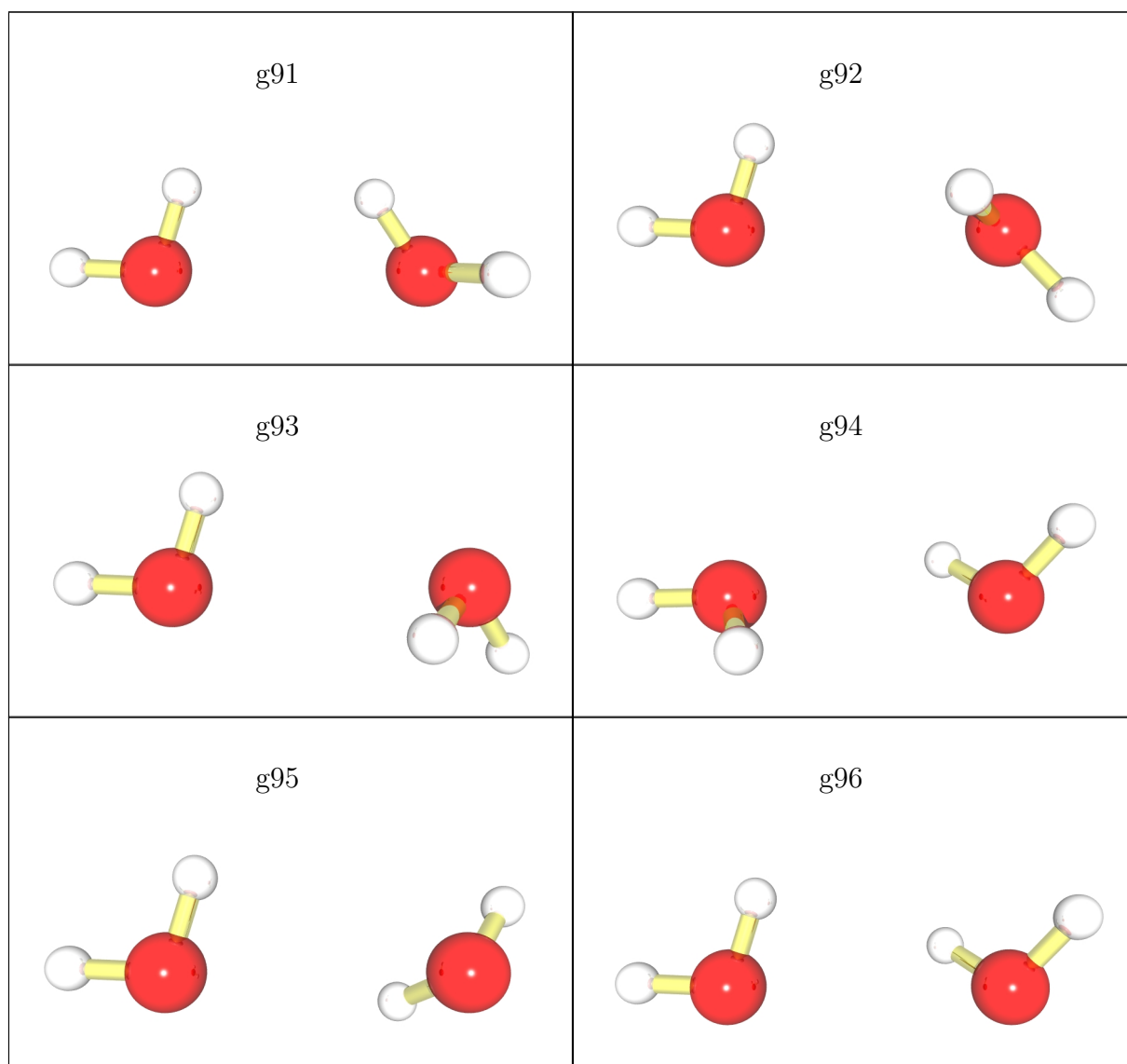


Abbildung C.27: Kante-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante auf eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HX-HXX). Der Diederwinkel ist für g91 0° , für g92 60° , für g93 120° , für g94 180° , für g95 240° und für g96 300° .

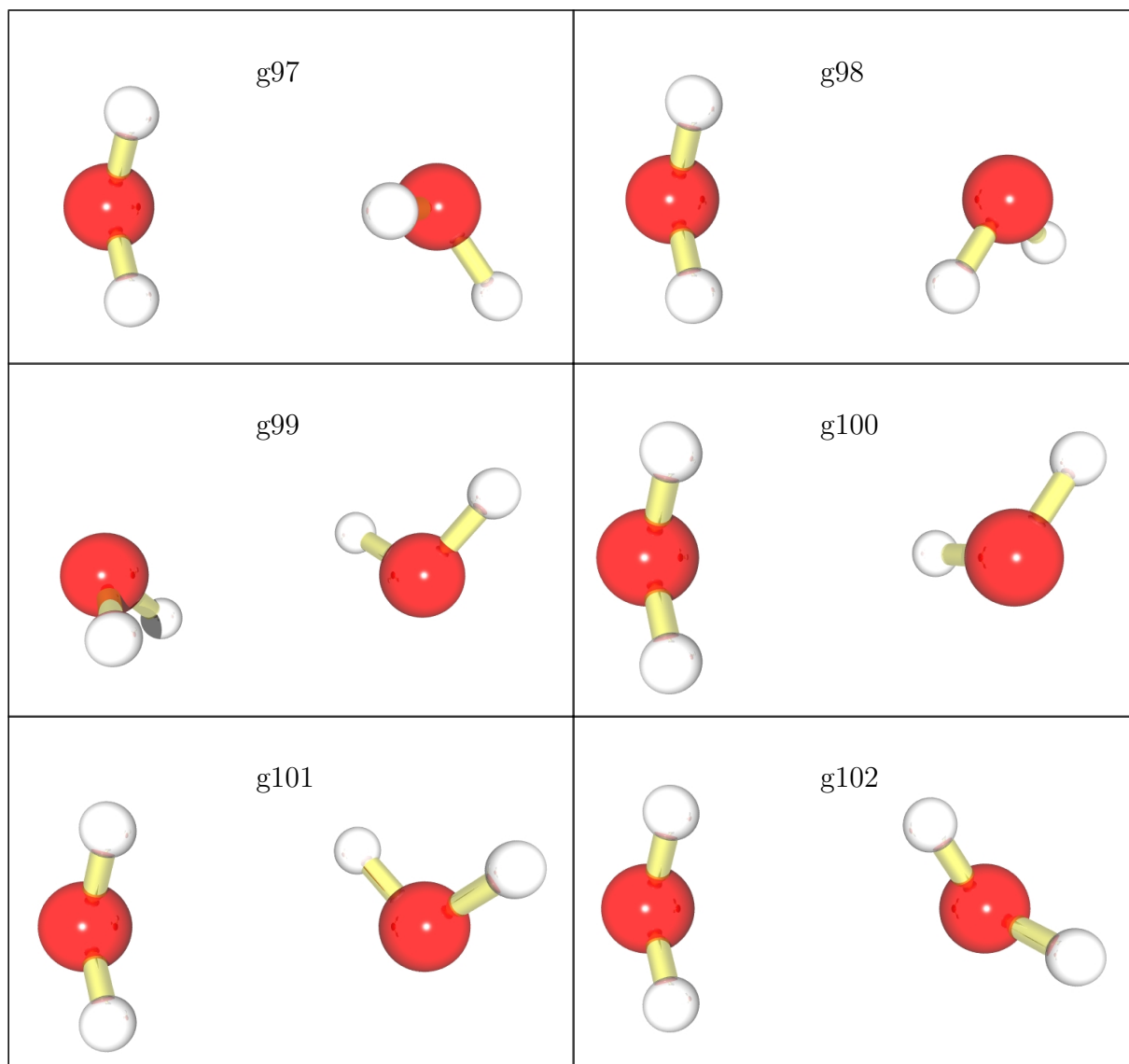


Abbildung C.28: Kante-Fläche-Geometrien, bei denen eine Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Kante auf eine Wasserstoffatom-Wasserstoffatom-Elektronenpaar-Fläche gerichtet ist (HX-HHX). Der Diederwinkel ist für g97 0° , für g98 60° , für g99 120° , für g100 180° , für g101 240° und für g102 300° .

Anhang D

Parameter der in dieser Arbeit konstruierten Modellpotentiale

Tabelle D.1: Ladungen der Atomkerne, Exponenten und multipolnormierte Koeffizienten der Slaterfunktionen in dem Slaterfunktionsmodell aus Kapitel 8.5.1, das durch Fit an die relaxierten MP2-Elektronendichten in dem aug-cc-pVQZ-Basissatz für das Wassermonomer konstruiert wurde. Der Slaterbasissatz bezieht sich auf ein Wassermonomer, das wie in Tab. D.4 in der xz-Ebene liegt.

n l κ	multipolnormierter	
	Koeffizient	Exponent
O	Kernladung: 4.73365796	
1 0 0	0.0438875107	1.28572629
1 0 0	5.6875016322	2.24212294
2 1 0	-0.3863787824	2.07599798
3 2 0	0.0833518750	2.24790493
3 2 2c	-0.4296064721	2.24670386
H	Kernladung: 1.0045417	
1 0 0	0.5056761071	2.80204585
H	Kernladung: 1.0045417	
1 0 0	0.5056761071	2.80204585

Tabelle D.2: Ungedämpfter Morse - Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie aus Kapitel 8.4 mit Multipolmomenten bis zum Rang 2 bzw. bis zum Rang 3 am Sauerstoff. q_O bzw. q_H bezeichnet die Partialladung am Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatom. Die Bedeutung der anderen Parameter ist aus den Formeln (8.152) und (8.153) ersichtlich. Formel (8.152) bezieht sich auf Abstände in atomaren Einheiten und ergibt Energien in der Einheit Hartree.

	Rang 2	Rang 3
q_O	-0.917574832458548	-1.019804751943368
q_H	0.458787416229274	0.509902375971684
D_{isotr}^{OO}	$1.02749823459839e-01$	$1.09909839614814e-01$
D_{isotr}^{OH}	$3.36673013068930e-02$	$1.84382766384832e-02$
D_{isotr}^{HH}	$1.57337686318624e-10$	$2.39364490867830e-08$
α_{isotr}^{OO}	$1.95371061492885e+00$	$1.96051767483576e+00$
α_{isotr}^{OH}	$1.58061365039892e+00$	$1.55122220376937e+00$
α_{isotr}^{HH}	$1.11536748101349e+00$	$8.69955128651949e-01$
ρ_{isotr}^{OO}	$2.99023685824362e+00$	$2.98692539128384e+00$
ρ_{isotr}^{OH}	$-6.28329634859800e-02$	$1.90643427454265e-01$
ρ_{isotr}^{HH}	$6.66687008539730e+00$	$5.84857139108865e+00$
ρ_{10c}^O	$-7.67214870615179e-02$	$-9.59778474457345e-02$
ρ_{20c}^O	$-5.37288271141124e-02$	$-5.44038900657333e-02$
ρ_{22c}^O	$-1.32551440176116e-01$	$-1.79104601506689e-01$
ρ_{30c}^O	$-6.88172142141734e-02$	$-3.76950738618879e-02$
ρ_{32c}^O	$3.56220761080067e-02$	$-3.31079098725993e-03$
ρ_{40c}^O	$1.01282928286654e-01$	$8.54994627696138e-02$
ρ_{42c}^O	$-7.45198131564878e-02$	$3.20936704401656e-02$
ρ_{10c}^H	$8.48557404112512e-01$	$7.97149197508903e-01$
ρ_{11c}^H	$-1.48326548116610e+00$	$-1.38380509732924e+00$
ρ_{20c}^H	$2.28141850950434e-01$	$2.73272252428053e-01$
ρ_{21c}^H	$-2.36974867015383e-01$	$-2.99015228240293e-01$
ρ_{22c}^H	$-9.12587371241799e-01$	$-1.04451369756378e+00$
ρ_{30c}^H	$4.64970091140193e-01$	$2.95884705699468e-01$
ρ_{31c}^H	$8.95769661988107e-01$	$1.80207670787992e+00$
ρ_{32c}^H	$2.91390876009916e-01$	$4.99661859806546e-01$
ρ_{33c}^H	$3.32375265719963e-01$	$2.11271988451759e-01$

Tabelle D.3: Gedämpfter Morse-Fit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit Multipolmomenten aus Kapitel 8.4 bis zum Rang 2 bzw. bis zum Rang 3 am Sauerstoff. q_O bzw. q_H bezeichnet die Partialladung am Sauerstoff- bzw. am Wasserstoffatom. Die Parameter α_{damp} und β_{damp} stehen für die entsprechenden Parameter α und β im Ausdruck (8.50), der den $1/R^m$ -Term in den elektrostatischen Wechselwirkungstensoren ersetzt. Die Bedeutung der anderen Parameter ist aus den Formeln (8.152) und (8.153) ersichtlich. Formel (8.152) und (8.50) beziehen sich auf Abstände in bohr. Die Energien, die mit (8.152) erhalten werden, haben die Einheit Hartree.

	Rang 2	Rang 3
q_O	-0.921791277189250	-1.032025069995234
q_H	0.460895638594625	0.516012534997617
D_{isotr}^{OO}	9.51220402353558e-02	1.63308857081398e+00
D_{isotr}^{OH}	3.43584263647705e-02	9.69202624063160e-03
D_{isotr}^{HH}	3.88382258482225e-11	6.69509881123604e-09
α_{isotr}^{OO}	1.93799395107035e+00	1.91556288468864e+00
α_{isotr}^{OH}	1.63396036702220e+00	1.60044904663147e+00
α_{isotr}^{HH}	1.17935644808455e+00	8.80512805649089e-01
ρ_{isotr}^{OO}	3.03143896105693e+00	1.54735888282110e+00
ρ_{isotr}^{OH}	-3.24060095898750e-02	6.42818839976172e-01
ρ_{isotr}^{HH}	6.87486442852075e+00	6.54914433429888e+00
α_{damp}^{OO}	5.94270538896347e-01	4.77040596835293e-01
α_{damp}^{OH}	1.52167136987165e-01	3.75997191245172e-02
α_{damp}^{HH}	1.31412997457010e+00	1.34873378791091e+00
β_{damp}^{OO}	2.18745798427016e+00	2.25746628253359e+00
β_{damp}^{OH}	2.25052245544925e+00	2.36090805346703e+00
β_{damp}^{HH}	1.67277197764802e+00	2.54698782998024e+00
ρ_{10c}^O	-7.89406793641455e-02	-1.04420596562734e-01
ρ_{20c}^O	-4.10116228540810e-02	-3.98070409441570e-02
ρ_{22c}^O	-1.07763211223073e-01	-2.26966082632116e-01
ρ_{30c}^O	-6.97422559141399e-02	-2.35803838072609e-02
ρ_{32c}^O	2.62616409036509e-02	-9.53412024306327e-03
ρ_{40c}^O	1.02110636278795e-01	7.07035350515748e-02
ρ_{42c}^O	-8.02967176007836e-02	9.99287650747235e-02
ρ_{10c}^H	5.16101324277835e-01	5.31056954381821e-01
ρ_{11c}^H	-1.49603033981902e+00	-1.33909720967522e+00
ρ_{20c}^H	2.25836857051435e-01	1.60720346284283e-01
ρ_{21c}^H	-2.56958888712721e-01	-3.95116592429034e-01
ρ_{22c}^H	-1.13207666907258e+00	-7.92118840460385e-01
ρ_{30c}^H	7.77599354281702e-01	6.54606354755269e-01
ρ_{31c}^H	9.11923369506511e-01	1.85150482793099e+00
ρ_{32c}^H	2.27718743434295e-01	1.94534449163264e-01
ρ_{33c}^H	2.74814082429304e-01	1.62626339339532e-01

Tabelle D.4: Positionen (in bohr) und Basisfunktionen des Gauß-1s-Basissatzes der Elektrodendichte (insgesamt 81 Basisfunktionen) aus Kapitel 8.5.2.1

Typ	Nr.	xyz-Position [bohr]			Basis-Typ	Kern-Ladung
O	1	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	O	8
H	2	-1.4536519623	0.0000000000	-1.1216873242	H	1
H	3	1.4536519623	0.0000000000	-1.1216873242	H	1
x	4	-0.2834588983	0.0000000000	0.0000000000	H3	0
x	5	0.2834588983	0.0000000000	0.0000000000	H3	0
m	6	0.0000000000	0.0000000000	-0.5196746469	H3	0
z	7	0.0000000000	0.0000000000	0.4724314971	H3	0
b1	8	-0.5370000000	0.0000000000	-0.4260000000	H3	0
b1	9	0.5370000000	0.0000000000	-0.4260000000	H3	0
b2	10	-0.9400000000	0.0000000000	-0.7000000000	H3	0
b2	11	0.9400000000	0.0000000000	-0.7000000000	H3	0
b3	12	-1.6150753055	0.0000000000	-1.2462470693	H1	0
b3	13	1.6150753055	0.0000000000	-1.2462470693	H1	0
b4	14	-1.4140667832	0.0000000000	-1.0911420529	H4	0
b4	15	1.4140667832	0.0000000000	-1.0911420529	H4	0
b5	16	-0.7268259812	0.0000000000	-0.5608436621	H3	0
b5	17	0.7268259812	0.0000000000	-0.5608436621	H3	0
l	18	0.0000000000	-0.3779451977	0.1039349294	H3	0
l	19	0.0000000000	0.3779451977	0.1039349294	H3	0

Typ	Gauß-1s-Exponenten
O	957.843253, 281.967425, 90.1998320, 31.1382990, 11.4937320, 4.48404900, 1.82350400, 0.76090300, 0.32029200
H	60.0, 20.0, 9.30813000, 2.30671800, 0.75201200, 0.27397800
H1	30.0
H3	4.48404900, 1.82350400, 0.76090300, 0.32029200
H4	20.0, 9.30813000, 2.30671800, 0.75201200, 0.27397800

Tabelle D.5: Multipolnormierte Koeffizienten des Fits der relaxierten MP3-Elektronendichten an Gauß-1s-Funktionen aus Kapitel 8.5.2.1 nach den Gleichungen (8.165), (8.169)-(8.176). Die Positionen der Zentren der Gauß-1s-Funktionen findet man in Tabelle D.4.

Typ Nr.	multipolnormierter		Typ Nr.	multipolnormierter	
	Koeffizient	Exponent		Koeffizient	Exponent
O 1	$1.53858184e-02$	$9.57843253e+02$	b1 8	$-6.28137758e-03$	$4.48404900e+00$
	$7.56377300e-02$	$2.81967425e+02$		$-3.62297690e-01$	$1.82350400e+00$
	$5.38691300e-01$	$9.01998320e+01$		$5.31941696e-01$	$7.60903000e-01$
	$1.06239701e+00$	$3.11382990e+01$		$2.16060599e+00$	$3.20292000e-01$
	$1.62652883e-01$	$1.14937320e+01$	b1 9	$-6.28137758e-03$	$4.48404900e+00$
	$1.92723877e-01$	$4.48404900e+00$		$-3.62297690e-01$	$1.82350400e+00$
	$3.06797063e+00$	$1.82350400e+00$		$5.31941696e-01$	$7.60903000e-01$
	$-1.17090184e+00$	$7.60903000e-01$		$2.16060599e+00$	$3.20292000e-01$
	$-2.08546163e+00$	$3.20292000e-01$	b2 10	$-2.56982905e-02$	$4.48404900e+00$
				$-5.60602447e-01$	$1.82350400e+00$
H 2	$7.06309326e-04$	$6.00000000e+01$		$-5.50724861e-01$	$7.60903000e-01$
	$-2.71210593e-04$	$2.00000000e+01$		$-1.98027331e+00$	$3.20292000e-01$
	$-1.13384981e-02$	$9.30813000e+00$	b2 11	$-2.56982905e-02$	$4.48404900e+00$
	$-9.14999408e-01$	$2.30671800e+00$		$-5.60602447e-01$	$1.82350400e+00$
	$1.04367480e+00$	$7.52012000e-01$		$-5.50724861e-01$	$7.60903000e-01$
	$-7.20636338e-01$	$2.73978000e-01$		$-1.98027331e+00$	$3.20292000e-01$
H 3	$7.06309326e-04$	$6.00000000e+01$	b3 12	$1.05600472e-03$	$3.00000000e+01$
	$-2.71210593e-04$	$2.00000000e+01$	b3 13	$1.05600472e-03$	$3.00000000e+01$
	$-1.13384981e-02$	$9.30813000e+00$	b4 14	$1.67523309e-03$	$2.00000000e+01$
	$-9.14999408e-01$	$2.30671800e+00$		$2.58230110e-02$	$9.30813000e+00$
	$1.04367480e+00$	$7.52012000e-01$		$1.22381909e+00$	$2.30671800e+00$
	$-7.20636338e-01$	$2.73978000e-01$		$-7.62481234e-01$	$7.52012000e-01$
x 4	$-2.07574905e-01$	$4.48404900e+00$	b4 15	$9.66441512e-01$	$2.73978000e-01$
	$-2.95009804e-01$	$1.82350400e+00$		$1.67523309e-03$	$2.00000000e+01$
	$-4.64968645e-01$	$7.60903000e-01$		$2.58230110e-02$	$9.30813000e+00$
	$-2.06863960e+00$	$3.20292000e-01$		$1.22381909e+00$	$2.30671800e+00$
x 5	$-2.07574905e-01$	$4.48404900e+00$	b5 16	$-7.62481234e-01$	$7.52012000e-01$
	$-2.95009804e-01$	$1.82350400e+00$		$9.66441512e-01$	$2.73978000e-01$
	$-4.64968645e-01$	$7.60903000e-01$		$2.45659266e-02$	$4.48404900e+00$
	$-2.06863960e+00$	$3.20292000e-01$		$1.06139764e+00$	$1.82350400e+00$
m 6	$-6.18641482e-02$	$4.48404900e+00$	b5 17	$1.06519984e+00$	$7.60903000e-01$
	$-1.72132751e-01$	$1.82350400e+00$		$1.66970262e+00$	$3.20292000e-01$
	$-2.96150718e-01$	$7.60903000e-01$	l 18	$7.96364865e-02$	$4.48404900e+00$
	$-1.06076083e+00$	$3.20292000e-01$		$2.23811022e-01$	$1.82350400e+00$
z 7	$-2.59695378e-02$	$4.48404900e+00$		$1.39640695e+00$	$7.60903000e-01$
	$1.43458448e-01$	$1.82350400e+00$		$1.55570459e+00$	$3.20292000e-01$
	$6.60849667e-01$	$7.60903000e-01$	l 19	$7.96364865e-02$	$4.48404900e+00$
	$7.52732886e-01$	$3.20292000e-01$		$2.23811022e-01$	$1.82350400e+00$
				$1.39640695e+00$	$7.60903000e-01$
				$1.55570459e+00$	$3.20292000e-01$
				$7.96364865e-02$	$4.48404900e+00$
				$2.23811022e-01$	$1.82350400e+00$
				$1.39640695e+00$	$7.60903000e-01$
				$1.55570459e+00$	$3.20292000e-01$

Tabelle D.6: Multipolnormierte Koeffizienten des Gauß-1s-Basissatzes aus Tabelle D.4, wie sie von den Coulomb-Fit-Routinen eines Standard-ab-initio-Programmpaketes [159] für Hartree-Fock-Elektronendichten erhalten wurden und im Vergleich dazu die entsprechenden Koeffizienten, wie sie nach den Gleichungen (8.165), (8.169)-(8.176) erhalten wurden (vgl. Kapitel 8.5.2.2).

Typ und Nr.	multipolnormierter Koeffizient			Exponent	Typ und Nr.	multipolnormierter Koeffizient			Exponent		
	Hartree-Fock- Density-Fitting	(8.165), (8.169)-(8.176)				Hartree-Fock- Density-Fitting	(8.165), (8.169)-(8.176)				
O 1	1.28368056e-02	1.57021482e-02	9.57843253e+02	b1 8	2.59362842e-02	-2.37638279e-03	4.48404900e+00	b1 9	2.59362841e-02	-2.37638279e-03	4.48404900e+00
	8.59371309e-02	7.58985621e-02	2.81967425e+02		-4.35015396e-01	-1.74572240e-01	1.82350400e+00		-4.35015394e-01	-1.74572240e-01	1.82350400e+00
	5.18638042e-01	5.37890281e-01	9.01998320e+01		-1.11148998e+00	4.37084474e-01	7.60903000e-01		-1.11149000e+00	4.37084474e-01	7.60903000e-01
	1.08501445e+00	1.06380776e+00	3.11382990e+01		-2.10434628e+00	1.79654995e+00	3.20292000e-01		-2.10434638e+00	1.79654995e+00	3.20292000e-01
	1.44599727e-01	1.61604283e-01	1.14937320e+01								
	1.60201698e-01	2.15797199e-01	4.48404900e+00								
	3.32722841e+00	2.70582361e+00	1.82350400e+00								
	3.55736296e+00	-1.12471693e+00	7.60903000e-01								
H 2	3.20088295e+00	-1.60866238e+00	3.20292000e-01	b2 10	2.52787346e-04	-2.22859217e-02	4.48404900e+00	b2 11	2.52787398e-04	-2.22859217e-02	4.48404900e+00
	9.69197385e-04	7.77238112e-04	6.00000000e+01		-2.69597763e-01	-4.51387764e-01	1.82350400e+00		-2.69597764e-01	-4.51387764e-01	1.82350400e+00
	-6.84475014e-04	-2.39036730e-04	2.00000000e+01		-2.30167676e+00	-4.16731546e-01	7.60903000e-01		-2.30167675e+00	-4.16731546e-01	7.60903000e-01
	-3.95041167e-03	-1.27183931e-02	9.30813000e+00		-3.67502414e+00	-1.57260259e+00	3.20292000e-01		-3.67502420e+00	-1.57260259e+00	3.20292000e-01
	-4.34362220e-01	-8.52154530e-01	2.30671800e+00								
	-1.23363253e+00	9.69554642e-01	7.52012000e-01		-2.69597764e-01	-4.51387764e-01	1.82350400e+00		-2.69597765e-01	-4.51387764e-01	1.82350400e+00
	-1.06888865e+00	-5.16185009e-01	2.73978000e-01		-2.30167675e+00	-4.16731546e-01	7.60903000e-01		-3.67502420e+00	-1.57260259e+00	3.20292000e-01
H 3	9.69197384e-04	7.77238112e-04	6.00000000e+01	b3 12	5.42927857e-04	9.85613631e-04	3.00000000e+01	b4 14	5.42927860e-04	9.85613631e-04	3.00000000e+01
	-6.84475053e-04	-2.39036730e-04	2.00000000e+01		-4.32390537e-04	8.41618891e-04	2.00000000e+01		-4.32390537e-04	8.41618891e-04	2.00000000e+01
	-3.95041155e-03	-1.27183931e-02	9.30813000e+00		2.60167161e-02	2.87341490e-02	9.30813000e+00		2.60167159e-02	2.87341490e-02	9.30813000e+00
	-4.34362223e-01	-8.52154530e-01	2.30671800e+00		6.55416292e-01	1.14064591e+00	2.30671800e+00		6.55416295e-01	1.14064591e+00	2.30671800e+00
	-1.23363250e+00	9.69554642e-01	7.52012000e-01		1.85481299e+00	-7.25987711e-01	7.52012000e-01		1.85481295e+00	-7.25987711e-01	7.52012000e-01
	-1.06888872e+00	-5.16185009e-01	2.73978000e-01		1.38900305e+00	7.09626020e-01	2.73978000e-01		1.38900312e+00	7.09626020e-01	2.73978000e-01
x 4	-2.05027755e-01	-2.29282040e-01	4.48404900e+00	b4 15	-4.32390490e-04	8.41618891e-04	2.00000000e+01	b5 16	-1.37626100e-02	1.81741959e-02	4.48404900e+00
	-3.71515145e-01	-2.62723572e-01	1.82350400e+00		2.60167159e-02	2.87341490e-02	9.30813000e+00		8.45603358e-01	8.56670241e-01	1.82350400e+00
	-1.89831337e+00	-5.19870338e-01	7.60903000e-01		6.55416295e-01	1.14064591e+00	2.30671800e+00		3.94540909e+00	9.86010076e-01	7.60903000e-01
	-2.77294770e+00	-1.71996464e+00	3.20292000e-01		1.85481295e+00	-7.25987711e-01	7.52012000e-01		6.80232164e+00	1.30933724e+00	3.20292000e-01
m 6	-5.72509380e-02	-6.86049402e-02	4.48404900e+00	b5 17	-1.37626099e-02	1.81741959e-02	4.48404900e+00	l 18	9.03703455e-02	9.06854230e-02	4.48404900e+00
	-1.64850279e-01	-1.70698190e-01	1.82350400e+00		8.45603358e-01	8.56670241e-01	1.82350400e+00		9.76874988e-02	3.00407700e-01	1.82350400e+00
	-6.97126147e-01	-1.90759373e-01	7.60903000e-01		3.94540911e+00	9.86010076e-01	7.60903000e-01		1.18971382e+00	1.45577129e+00	7.60903000e-01
	-1.59687082e+00	-8.61173630e-01	3.20292000e-01		6.80232177e+00	1.30933724e+00	3.20292000e-01		8.19461043e-01	1.28232204e+00	3.20292000e-01
z 7	-2.60247749e-02	-2.61055594e-02	4.48404900e+00	l 19	9.03703455e-02	9.06854230e-02	4.48404900e+00		9.03703455e-02	9.06854230e-02	4.48404900e+00
	1.28642524e-01	2.01547721e-01	1.82350400e+00		9.76874988e-02	3.00407700e-01	1.82350400e+00		9.76874988e-02	3.00407700e-01	1.82350400e+00
	1.93645493e-01	6.23960424e-01	7.60903000e-01		1.18971382e+00	1.45577129e+00	7.60903000e-01		1.18971382e+00	1.45577129e+00	7.60903000e-01
	4.41852982e-01	6.38497223e-01	3.20292000e-01		8.19461043e-01	1.28232204e+00	3.20292000e-01		8.19461043e-01	1.28232204e+00	3.20292000e-01

Tabelle D.7: Parameter von den Fits der Summe der Austauschenergiebeiträge nach einem Stone-Modell ohne und mit $\frac{1}{R}$ -Term aus Kapitel 9.1. Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

	Formel (9.1)	Formel (9.7)
α_{isotr}^{OO}	1.77510568367751e+00	1.82594383716887e+00
α_{isotr}^{OH}	2.03179977366846e+00	2.19882501009732e+00
α_{isotr}^{HH}	2.37693770117687e+00	2.28924840212444e+00
ρ_{isotr}^{OO}	6.49773899052876e+00	6.64484040012084e+00
ρ_{isotr}^{OH}	5.13422653590006e+00	5.81216368573595e+00
ρ_{isotr}^{HH}	3.75413772948325e+00	4.53394475334926e+00
C_{isotr}^{OO}		-3.07053191690886e+00
C_{isotr}^{OH}		-5.97243909846563e+00
C_{isotr}^{HH}		-1.04604344990623e+00
ρ_{10c}^O	-4.21645398507647e-01	-3.07259897066784e-01
ρ_{20c}^O	-2.91238073902782e-02	-3.19276008472138e-02
ρ_{22c}^O	-1.37851308884557e-01	-1.68748467364504e-01
ρ_{30c}^O	1.61607808228328e-01	8.57076551337144e-02
ρ_{32c}^O	-2.59748037669600e-01	-1.38597490200087e-01
ρ_{40c}^O	2.53746941483734e-02	4.57543987665216e-02
ρ_{42c}^O	-5.78399705800039e-03	-4.53855940204662e-02
ρ_{10c}^H	-1.16497938310961e+00	-1.09259423221516e+00
ρ_{11c}^H	6.27198015054352e-02	-3.28317347052197e-02
ρ_{20c}^H	9.72710414036784e-01	8.24057958357461e-01
ρ_{21c}^H	-2.26947771174758e-01	-4.77275282655702e-02
ρ_{22c}^H	-1.15727075131796e-01	-5.27706553336788e-02
ρ_{30c}^H	-5.29595612145323e-01	-2.68870174825673e-01
ρ_{31c}^H	-3.91708050402705e-02	1.17068936634972e-02
ρ_{32c}^H	-6.46686391113247e-02	-4.04612531605614e-02
ρ_{33c}^H	-9.61814677538786e-02	-9.66823757098787e-02

Tabelle D.8: Parameter von dem Fit der elektrostatischen Austauschwechselwirkungsenergie ($E_{exch}^{(10)} + \varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$) nach Formel (9.7) (vgl. Kapitel 9.1). Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

α_{isotr}^{OO}	1.83135398846741e+00
α_{isotr}^{OH}	2.16492309182961e+00
α_{isotr}^{HH}	2.22793486875287e+00
ρ_{isotr}^{OO}	6.83913986566622e+00
ρ_{isotr}^{OH}	5.67432293038726e+00
ρ_{isotr}^{HH}	4.48214458141732e+00
C_{isotr}^{OO}	-6.77476568190102e+00
C_{isotr}^{OH}	-5.62526788048852e+00
C_{isotr}^{HH}	-1.17891377052444e+00
ρ_{10c}^O	-3.02000243294335e-01
ρ_{20c}^O	-1.48084058313404e-02
ρ_{22c}^O	-1.44294552596376e-01
ρ_{30c}^O	8.72616529058663e-02
ρ_{32c}^O	-1.38477946205992e-01
ρ_{40c}^O	3.40649341836682e-02
ρ_{42c}^O	-4.36359377082718e-02
ρ_{10c}^H	-1.10340757469839e+00
ρ_{11c}^H	-7.68578590915612e-04
ρ_{20c}^H	7.94963028647446e-01
ρ_{21c}^H	-3.53431206530248e-02
ρ_{22c}^H	-4.51042719477786e-02
ρ_{30c}^H	-2.42976046711915e-01
ρ_{31c}^H	2.28422757924012e-03
ρ_{32c}^H	-2.39467268859213e-02
ρ_{33c}^H	-1.03826136295801e-01

Tabelle D.9: Fitparameter des Fits von $E_{exh}^{(10)} + \varepsilon_{exh}^{(1)}(CCSD)$ durch Skalierung der Ladungsdichteüberlappung (vgl. Kapitel 9.2) des Gauß-1s-Modells für die Ladungsdichte aus Kapitel 8.5.2.1 nach Formel 9.10. Die Indizes von c und K bezeichnen die in Tabelle D.4 angegebenen Sites. Die Parameter wurden durch Minimierung der absoluten Abweichungen des Fits von den SAPT-Punkten erhalten. Die c -Parameter haben die Einheit mHartree.

c_O	9.263769715622e-01	K_O	5.372031939620e-01
c_H	2.295294423180e+00	K_H	4.716376480465e-01
c_x	3.450511480844e+00	K_x	5.087170072374e-01
c_m	4.220366317242e+00	K_m	6.197676095184e-01
c_z	2.744023096198e+00	K_z	5.471867548195e-01
c_{b1}	2.184679579969e+00	K_{b1}	4.684941828449e-01
c_{b2}	1.757418837930e+00	K_{b2}	4.909858741043e-01
c_{b3}	2.927215979362e+00	K_{b3}	7.046842685602e-01
c_{b4}	2.145109451423e+00	K_{b4}	4.642179667889e-01
c_{b5}	2.433892324840e+00	K_{b5}	5.775880818241e-01
c_l	2.718229249360e+00	K_l	4.966168375696e-01

Tabelle D.10: Zusätzliche Sites (Erweiterung von Tabelle D.4) und deren Gauß-1s-Basisatz für die dichtegefitte statische Dichte-Responsefunktion (insgesamt 111 Basisfunktionen) aus Kapitel 10.3.

Typ	Nr.	xyz - Position [bohr]			Basis-Typ	Ladung
b6	20	-1.53282231	0.00000000	-1.20085768	H4	0
b6	21	1.53282231	0.00000000	-1.20085768	H4	0
p1	22	-1.45365196	0.10000000	-1.12168732	H4	0
p1	23	-1.45365196	-0.10000000	-1.12168732	H4	0
p1	24	1.45365196	0.10000000	-1.12168732	H4	0
p1	25	1.45365196	-0.10000000	-1.12168732	H4	0

Typ	Exponenten
H4	20.0, 9.30813000, 2.30671800, 0.75201200, 0.27397800

Tabelle D.11: Fitparameter für den Fit der austauschkorrigierten Induktionsenergien $E_{ind+exch}$ (vgl. Kapitel 10.4) an eine nach (8.50) gedämpfte, am Sauerstoffatom zentrierte Multipolentwicklung entsprechend (10.7) mit anisotropen exponentiell abfallenden Termen entsprechend (9.7). Die α_{isotr} , ρ_{isotr} , C_{isotr} und ρ sind die Parameter von (9.7). Die α_{damp} und β_{damp} sind die Parameter in (8.50). Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

α_{isotr}^{OO}	1.36623297287808e+00
α_{isotr}^{OH}	2.31342997834032e+00
α_{isotr}^{HH}	5.19854053550561e-01
ρ_{isotr}^{OO}	2.04818801814947e+00
ρ_{isotr}^{OH}	3.82156460172574e+00
ρ_{isotr}^{HH}	-1.36185626945017e+00
C_{isotr}^{OO}	1.39031756324675e+01
C_{isotr}^{OH}	-3.74944948537390e+00
C_{isotr}^{HH}	-2.41782449726220e+00
α_{damp}^{OO}	4.64114982201757e+00
β_{damp}^{OO}	1.02038328797725e+01
ρ_{10c}^O	-1.75162785503783e-01
ρ_{20c}^O	5.59406763162650e-02
ρ_{22c}^O	1.33645824241741e-01
ρ_{30c}^O	1.36786968638139e-01
ρ_{32c}^O	-2.07256597610827e-01
ρ_{40c}^O	-1.00953657814055e-01
ρ_{42c}^O	-1.83166164217279e-02
ρ_{10c}^H	3.21208941358338e-03
ρ_{11c}^H	7.93239279482922e-03
ρ_{20c}^H	3.09470789745329e-02
ρ_{21c}^H	-6.23601247396726e-01
ρ_{22c}^H	-2.16848491363003e-01
ρ_{30c}^H	5.67007509567317e-01
ρ_{31c}^H	9.97028894632418e-01
ρ_{32c}^H	-8.25196610118067e-01
ρ_{33c}^H	-8.83807077763696e-01

Tabelle D.12: Parameter des δ_{int}^{HF} -Fits (vgl. Kapitel 10.5) nach Formel (9.7). Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

α_{isotr}^{OO}	-1.25806461803994e+00
α_{isotr}^{OH}	-2.68138512117728e+00
α_{isotr}^{HH}	-3.51322033876395e+00
ρ_{isotr}^{OO}	4.81972760717936e+00
ρ_{isotr}^{OH}	1.25445887895109e+01
ρ_{isotr}^{HH}	1.74631787740235e+01
C_{isotr}^{OO}	1.36214927721723e+00
C_{isotr}^{OH}	-7.86181952989273e+00
C_{isotr}^{HH}	-3.51877023118203e+01
ρ_{10c}^O	-2.97021228440218e-01
ρ_{20c}^O	1.00665823028207e-01
ρ_{22c}^O	1.48442509792853e-01
ρ_{30c}^O	2.04935186116110e-01
ρ_{32c}^O	-3.64578615783281e-01
ρ_{40c}^O	-1.83186108169314e-01
ρ_{42c}^O	-5.03487867905726e-02
ρ_{10c}^H	-8.10390788766831e-01
ρ_{11c}^H	1.88399339727495e-01
ρ_{20c}^H	2.42858861211428e+00
ρ_{21c}^H	-7.34296724768727e-01
ρ_{22c}^H	-1.48734938729028e+00
ρ_{30c}^H	-2.07863960354295e+00
ρ_{31c}^H	1.10748310639873e+00
ρ_{32c}^H	4.05287413119796e-01
ρ_{33c}^H	-3.27488571901706e-02

Tabelle D.13: Parameter des Fits der Charge-Transfer-Wechselwirkungsenergie (vgl. Kapitel 10.6), welche als Differenz von $E_{ind,resp}^{(20)} + {}^tE_{ind}^{(22)}$ in dem dimerzentrierten und dem monomerzentrierten Basis-Teilsatz bestimmt wurde. Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

α_{isotr}^{OO}	-1.73353290e+00
α_{isotr}^{OH}	-2.23587342e+00
α_{isotr}^{HH}	-3.03656387e+00
ρ_{isotr}^{OO}	8.12879631e+00
ρ_{isotr}^{OH}	1.12227675e+01
ρ_{isotr}^{HH}	1.88234882e+01
C_{isotr}^{OO}	1.21453759e+00
C_{isotr}^{OH}	-5.60429433e+00
C_{isotr}^{HH}	-3.12578615e+01
ρ_{10c}^O	-6.41463741e-01
ρ_{20c}^O	-3.62921822e-02
ρ_{22c}^O	-3.77285448e-01
ρ_{30c}^O	2.38092802e-01
ρ_{32c}^O	-4.29308769e-01
ρ_{40c}^O	3.21077106e-02
ρ_{42c}^O	-1.81849760e-01
ρ_{10c}^H	-2.87272431e+00
ρ_{11c}^H	-1.15483856e-01
ρ_{20c}^H	1.43413638e+00
ρ_{21c}^H	-2.80996537e-02
ρ_{22c}^H	-2.31378942e-01
ρ_{30c}^H	-3.95661634e-01
ρ_{31c}^H	1.32321177e-01
ρ_{32c}^H	-9.16116919e-02
ρ_{33c}^H	-1.29553840e-01

Tabelle D.14: Fitparameter des Fits von $E_{disp}^{(20)} + \varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$ (vgl. Kapitel 11.2) an eine nach (8.50) gedämpfte, am Sauerstoffatom zentrierte Multipolentwicklung entsprechend 11.12 mit anisotropen exponentiell abfallenden Termen entsprechend (9.7). Die α_{isotr} , ρ_{isotr} , C_{isotr} und ρ sind die Parameter von (9.7). Die α_{damp} und β_{damp} sind die Parameter in (8.50). Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

α_{isotr}^{OO}	8.85429198317201e-01
α_{isotr}^{OH}	1.17255532607485e+00
α_{isotr}^{HH}	1.67618277047867e+00
ρ_{isotr}^{OO}	2.78695758933058e+00
ρ_{isotr}^{OH}	1.67014990857452e+00
ρ_{isotr}^{HH}	1.11380497723578e+00
C_{isotr}^{OO}	1.35121643942130e+01
C_{isotr}^{OH}	4.35845397948874e-01
C_{isotr}^{HH}	-6.64283234671936e-01
α_{damp}^{OO}	4.60994103370079e+00
β_{damp}^{OO}	4.88088018191706e+00
ρ_{10c}^O	-3.36775123054865e-01
ρ_{20c}^O	7.41041521248250e-02
ρ_{22c}^O	2.14611789616657e-01
ρ_{30c}^O	1.50854789876394e-01
ρ_{32c}^O	-2.91213591029840e-01
ρ_{40c}^O	-9.21984754419373e-02
ρ_{42c}^O	-1.29876413886408e-01
ρ_{10c}^H	-6.34222820099432e-02
ρ_{11c}^H	1.09250104631907e+00
ρ_{20c}^H	5.87399514504525e-01
ρ_{21c}^H	-1.19183419233554e+00
ρ_{22c}^H	3.48390922136663e-02
ρ_{30c}^H	-1.35640994896084e-01
ρ_{31c}^H	1.59134911930299e-01
ρ_{32c}^H	-1.47183333011273e-01
ρ_{33c}^H	-3.93742562047624e-01

Tabelle D.15: Fitparameter der austauschkorrigierten Dispersionsenergien $E_{disp+exch}$ (vgl. Kapitel 11.2) an eine nach (8.50) gedämpfte, am Sauerstoffatom zentrierte Multipolentwicklung entsprechend 11.12 mit anisotropen exponentiell abfallenden Termen entsprechend (9.7). Die α_{isotr} , ρ_{isotr} , C_{isotr} und ρ sind die Parameter von (9.7). Die α_{damp} und β_{damp} sind die Parameter in (8.50). Alle Parameter beziehen sich auf Atom-Atom-Abstände in bohr. Anwendung von (9.7) auf den Parametersatz liefert Energien in mHartree.

α_{isotr}^{OO}	8.12644284599842e-01
α_{isotr}^{OH}	1.09986695387337e+00
α_{isotr}^{HH}	1.75986263580569e+00
ρ_{isotr}^{OO}	2.34734657695330e+00
ρ_{isotr}^{OH}	1.67729181132871e+00
ρ_{isotr}^{HH}	1.10107222772343e+00
C_{isotr}^{OO}	1.36492531503584e+01
C_{isotr}^{OH}	5.39512581539670e-01
C_{isotr}^{HH}	-6.71359579132488e-01
α_{damp}^{OO}	4.89110385789307e+00
β_{damp}^{OO}	4.85854439894813e+00
ρ_{10c}^O	-3.36114116629821e-01
ρ_{20c}^O	5.85008706510234e-02
ρ_{22c}^O	1.90290112330480e-01
ρ_{30c}^O	1.28366177864842e-01
ρ_{32c}^O	-2.73826444023003e-01
ρ_{40c}^O	-8.04576524902040e-02
ρ_{42c}^O	-4.00848300789656e-02
ρ_{10c}^H	-7.05485094660502e-03
ρ_{11c}^H	9.30917142307745e-01
ρ_{20c}^H	4.83728409440138e-01
ρ_{21c}^H	-1.21413762675457e+00
ρ_{22c}^H	-4.21501872094578e-02
ρ_{30c}^H	-3.98591014665402e-02
ρ_{31c}^H	2.18484430511678e-01
ρ_{32c}^H	-1.31050117209786e-01
ρ_{33c}^H	-1.48452172546721e-01

Anhang E

Numerische Daten zur Konvergenz der SAPT- Wechselwirkungsenergiebeiträge mit Basisfunktions-Teilsätzen

Dieses Kapitel enthält die numerischen Daten, anhand derer die Abbildungen 5.2 bis 5.5 in Kapitel 5.5 erstellt wurden.

Tabelle E.1: Mit SAPT berechnete elektrostatische Wechselwirkungsenergiebeiträge (in kJ/mol) in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisatzes ohne Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.2 gehörigen numerischen Daten.

		MC				MC+f				DC			
		apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ
$E_{pol}^{(10)}$	H-H	21.780	-0.650	22.141	-0.048	21.833	-0.598	22.148	-0.042	21.953	-0.478	22.156	-0.033
	H-X1	-89.656	-1.375	-87.262	0.762	-87.842	0.438	-87.628	0.397	-87.492	0.789	-87.919	0.105
	H-X2	-32.997	-0.475	-32.416	-0.034	-32.981	-0.459	-32.357	0.024	-32.554	-0.033	-32.301	0.081
	H-X3	-15.557	-0.152	-15.337	-0.024	-15.574	-0.169	-15.381	-0.068	-15.523	-0.119	-15.279	0.034
	X-HH	-15.237	-0.197	-14.818	0.209	-15.395	-0.356	-15.024	0.004	-15.415	-0.376	-15.024	0.004
	X-X	8.116	0.069	8.291	0.246	8.306	0.259	8.102	0.056	8.346	0.299	8.029	-0.016
$E_{exch}^{(10)}$	H-H	11.602	0.533	11.102	0.070	10.975	-0.095	11.059	0.027	11.019	-0.050	11.022	-0.010
	H-X1	144.249	-0.028	143.453	-0.641	143.352	-0.925	144.102	0.008	143.823	-0.454	144.031	-0.063
	H-X2	23.730	-1.305	23.764	-1.195	24.863	-0.171	24.945	-0.014	25.010	-0.024	24.987	0.028
	H-X3	4.512	0.363	3.988	-0.148	4.201	0.052	4.147	0.010	4.142	-0.007	4.134	-0.003
	X-HH	14.363	-1.689	14.569	-1.514	16.295	0.243	16.087	0.004	16.105	0.053	16.087	0.004
	X-X	8.153	-0.491	7.416	-1.240	8.776	0.133	8.597	-0.059	8.662	0.018	8.665	0.009
$\varepsilon_{pol,resp}^{(1)}(3)$	H-H	-1.822	-0.149	-1.317	-0.015	-1.806	-0.133	-1.284	0.017	-1.773	-0.100	-1.280	0.022
	H-X1	0.460	0.211	1.017	0.003	0.142	-0.107	1.069	0.054	0.188	-0.061	1.060	0.045
	H-X2	1.108	0.130	1.069	0.020	1.015	0.037	1.044	-0.005	0.987	0.008	1.053	0.004
	H-X3	0.933	0.065	0.837	0.025	0.933	0.065	0.822	0.010	0.901	0.033	0.820	0.008
	X-HH	-0.034	-0.088	0.231	0.015	0.025	-0.029	0.208	-0.007	-0.015	-0.068	0.208	-0.007
	X-X	-1.452	-0.152	-1.083	0.008	-1.378	-0.078	-1.094	-0.002	-1.373	-0.073	-1.085	0.007
$\varepsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$	H-H	2.434	-0.084	1.959	0.015	2.565	0.046	1.961	0.018	2.567	0.049	1.959	0.015
	H-X1	18.603	-0.160	13.628	-0.063	18.633	-0.129	13.719	0.029	18.691	-0.071	13.778	0.087
	H-X2	5.443	-0.005	4.123	-0.040	5.507	0.059	4.177	0.015	5.495	0.047	4.178	0.015
	H-X3	1.375	0.074	1.024	0.012	1.314	0.012	1.017	0.005	1.316	0.014	1.015	0.003
	X-HH	4.937	0.139	3.732	-0.061	4.735	-0.063	3.788	-0.005	4.753	-0.044	3.788	-0.005
	X-X	2.909	0.232	2.007	-0.052	2.725	0.049	2.076	0.018	2.704	0.028	2.060	0.001

Energien in kJ/mol; $\Delta = E - E_{DC+b}$.

Tabelle E.2: Mit SAPT berechnete elektrostatische Wechselwirkungsenergiebeiträge (in kJ/mol) in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisatzes mit Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.2 gehörigen numerischen Daten.

[illegible]

Tabelle E.3: Mit SAPT berechnete Induktions-Wechselwirkungsenergiebeiträge (in kJ/mol) in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisatzes ohne Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.3 gehörigen numerischen Daten.

$E_{ind,resp}^{(20)}$		MC				MC+f				DC			
		apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ
$E_{each-ind,resp}^{(20)}$	H-H	-4.995	1.696	-5.459	1.281	-6.374	0.317	-6.636	0.104	-6.564	0.127	-6.680	0.060
	H-X1	-28.217	34.636	-38.032	28.259	-61.354	1.499	-65.087	1.204	-62.600	0.254	-66.028	0.262
	H-X2	-4.515	5.843	-5.721	5.063	-10.130	0.228	-10.558	0.227	-10.293	0.065	-10.793	-0.009
	H-X3	-1.220	0.997	-1.406	0.829	-2.099	0.118	-2.202	0.032	-2.161	0.056	-2.217	0.017
	X-HH	-2.017	3.384	-2.329	3.599	-5.442	-0.041	-5.913	0.015	-5.617	-0.216	-5.913	0.015
	X-X	-1.031	1.811	-1.172	2.064	-2.976	-0.135	-3.177	0.059	-3.002	-0.160	-3.252	-0.016
$E_{each-ind}^{(22)}$	H-H	1.679	-0.612	1.668	-0.715	2.296	0.006	2.365	-0.018	2.279	-0.011	2.323	-0.059
	H-X1	18.660	-21.083	24.450	-18.629	40.068	0.325	42.935	-0.145	39.893	0.150	42.863	-0.216
	H-X2	1.718	-3.528	2.137	-3.557	5.381	0.134	5.690	-0.004	5.318	0.072	5.729	0.036
	H-X3	0.173	-0.551	0.217	-0.531	0.718	-0.006	0.758	0.010	0.707	-0.017	0.739	-0.009
	X-HH	0.996	-2.782	1.201	-3.108	4.091	0.313	4.308	-0.000	4.091	0.312	4.308	-0.000
	X-X	0.212	-1.507	0.246	-1.863	1.933	0.214	2.069	-0.041	1.941	0.222	2.136	0.026
$tE_{ind}^{(22)}$	H-H	-0.396	0.425	-0.427	0.292	-0.773	0.048	-0.702	0.017	-0.799	0.022	-0.711	0.008
	H-X1	-3.442	6.805	-4.224	4.180	-9.906	0.342	-8.273	0.131	-10.083	0.164	-8.446	-0.042
	H-X2	-0.329	1.470	-0.454	1.110	-1.779	0.020	-1.539	0.025	-1.822	-0.022	-1.570	-0.006
	H-X3	-0.035	0.308	-0.063	0.241	-0.321	0.023	-0.293	0.012	-0.337	0.006	-0.299	0.006
	X-HH	-0.246	1.333	-0.292	1.132	-1.547	0.032	-1.431	-0.006	-1.580	-0.000	-1.431	-0.006
	X-X	-0.039	0.757	-0.061	0.668	-0.802	-0.006	-0.730	-0.000	-0.805	-0.009	-0.738	-0.009
$tE_{each-ind}^{(22)}$	H-H	0.133	-0.148	0.131	-0.124	0.279	-0.003	0.250	-0.004	0.277	-0.004	0.247	-0.007
	H-X1	2.276	-4.203	2.716	-2.746	6.469	-0.011	5.457	-0.004	6.426	-0.054	5.483	0.021
	H-X2	0.125	-0.786	0.169	-0.656	0.945	0.034	0.829	0.004	0.941	0.030	0.833	0.008
	H-X3	0.005	-0.107	0.010	-0.092	0.110	-0.003	0.101	-0.001	0.110	-0.002	0.100	-0.002
	X-HH	0.122	-0.983	0.151	-0.885	1.163	0.058	1.042	0.007	1.150	0.046	1.042	0.007
	X-X	0.008	-0.473	0.013	-0.463	0.521	0.040	0.475	-0.000	0.520	0.039	0.485	0.009

Energien in kJ/mol; $\Delta = E - E_{DC+b}$.

Tabelle E.5: Mit SAPT berechnete Dispersions-Wechselwirkungsenergiebeiträge (in kJ/mol) in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisatzes ohne Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.4 gehörigen numerischen Daten.

		MC				MC+f				DC			
		apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ
$E_{disp}^{(20)}$	H-H	-4.601	1.080	-5.397	0.490	-4.882	0.799	-5.541	0.346	-5.243	0.438	-5.799	0.088
	H-X1	-20.263	9.281	-25.933	5.949	-24.006	5.537	-28.266	3.616	-27.237	2.307	-31.340	0.542
	H-X2	-6.616	2.859	-8.207	1.763	-7.597	1.878	-8.833	1.137	-8.474	1.001	-9.694	0.276
	H-X3	-2.390	0.854	-2.856	0.512	-2.655	0.588	-3.036	0.332	-2.886	0.357	-3.271	0.097
	X-HH	-5.077	2.890	-6.570	1.766	-5.935	2.032	-7.903	0.433	-6.617	1.349	-7.903	0.433
	X-X	-3.206	1.896	-4.019	1.302	-3.798	1.304	-4.514	0.808	-4.209	0.893	-4.956	0.366
$E_{exch-disp}^{(20)}$	H-H	0.117	-0.411	0.318	-0.249	0.325	-0.203	0.442	-0.125	0.452	-0.076	0.540	-0.027
	H-X1	2.955	-4.174	4.550	-3.202	5.610	-1.519	6.493	-1.259	6.712	-0.417	7.603	-0.149
	H-X2	0.630	-1.016	0.917	-0.843	1.189	-0.457	1.397	-0.363	1.472	-0.174	1.692	-0.069
	H-X3	0.121	-0.217	0.172	-0.185	0.226	-0.111	0.267	-0.089	0.282	-0.055	0.335	-0.021
	X-HH	0.420	-0.967	0.688	-0.783	0.984	-0.403	1.377	-0.094	1.168	-0.219	1.377	-0.094
	X-X	0.237	-0.632	0.370	-0.541	0.635	-0.233	0.711	-0.200	0.739	-0.130	0.836	-0.075
$\varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$	H-H	-0.895	0.440	-1.094	0.144	-0.974	0.361	-1.125	0.113	-1.099	0.236	-1.204	0.034
	H-X1	-1.578	2.058	-2.212	1.097	-2.133	1.503	-2.492	0.817	-2.900	0.736	-3.143	0.167
	H-X2	-0.883	0.992	-1.233	0.484	-1.162	0.713	-1.370	0.347	-1.464	0.411	-1.624	0.093
	H-X3	-0.397	0.387	-0.526	0.195	-0.503	0.281	-0.588	0.133	-0.613	0.171	-0.683	0.038
	X-HH	-0.770	1.107	-1.132	0.587	-1.041	0.837	-1.559	0.160	-1.303	0.575	-1.559	0.160
	X-X	-0.383	0.732	-0.592	0.413	-0.553	0.563	-0.720	0.285	-0.698	0.418	-0.871	0.133

Energien in kJ/mol; $\Delta = E - E_{DC+b}$.

Tabelle E.6: Mit SAPT berechnete Dispersions-Wechselwirkungsenergiebeiträge (in kJ/mol) in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisatzes mit Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.4 gehörigen numerischen Daten.

		apVDZ		MC+b		apVDZ		MC+b+f		DC+b	
		Δ	apVTZ	Δ	apVTZ	Δ	apVTZ	Δ	apVTZ	Δ	apVTZ
$E_{disp}^{(20)}$	H-H	-5.596	0.084	-5.795	0.091	-5.636	0.045	-5.825	0.062	-5.681	-5.887
	H-X1	-28.395	1.149	-30.454	1.428	-28.932	0.612	-30.871	1.011	-29.544	-31.882
	H-X2	-9.253	0.223	-9.732	0.238	-9.368	0.107	-9.808	0.162	-9.476	-9.970
	H-X3	-3.193	0.051	-3.318	0.050	-3.219	0.024	-3.338	0.029	-3.244	-3.368
	X-HH	-7.782	0.184	-8.157	0.179	-7.869	0.097	-8.221	0.115	-7.967	-8.336
	X-X	-5.022	0.081	-5.224	0.098	-5.059	0.043	-5.264	0.057	-5.102	-5.322
$E_{exch-disp}^{(20)}$	H-H	0.453	-0.075	0.483	-0.084	0.504	-0.024	0.545	-0.023	0.528	0.567
	H-X1	6.859	-0.270	7.245	-0.507	6.922	-0.207	7.377	-0.375	7.129	7.752
	H-X2	1.577	-0.069	1.655	-0.106	1.609	-0.038	1.697	-0.064	1.646	1.761
	H-X3	0.302	-0.036	0.321	-0.035	0.329	-0.009	0.346	-0.010	0.338	0.356
	X-HH	1.349	-0.038	1.391	-0.079	1.353	-0.034	1.425	-0.045	1.387	1.471
	X-X	0.856	-0.013	0.865	-0.046	0.855	-0.014	0.889	-0.023	0.869	0.911
$\varepsilon_{disp}^{(2)}(2)$	H-H	-1.309	0.027	-1.218	0.020	-1.320	0.016	-1.221	0.017	-1.336	-1.238
	H-X1	-3.396	0.241	-3.065	0.245	-3.504	0.132	-3.132	0.178	-3.637	-3.309
	H-X2	-1.812	0.063	-1.653	0.063	-1.843	0.032	-1.674	0.042	-1.875	-1.717
	H-X3	-0.766	0.018	-0.706	0.015	-0.775	0.009	-0.711	0.010	-0.784	-0.721
	X-HH	-1.782	0.096	-1.651	0.068	-1.833	0.045	-1.679	0.041	-1.878	-1.719
	X-X	-1.068	0.048	-0.968	0.036	-1.096	0.019	-0.985	0.019	-1.115	-1.005

Energien in kJ/mol; $\Delta = E - E_{DC+b}$.

Tabelle E.7: Die mit SAPT berechneten Energiebeiträge (in kJ/mol) der Hartree-Fock-Korrektur, des SAPT-Korrelationsbeitrages und der SAPT-Wechselwirkungsenergie in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisssatzes ohne Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.5 gehörigen numerischen Daten.

		MC				MC+f				DC			
		apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ	apVDZ	Δ	apVTZ	Δ
$\delta_{int,resp}^{HF}$	H-H	-2.738	-1.369	-2.001	-0.639	-1.402	-0.032	-1.485	-0.123	-1.360	0.010	-1.371	-0.009
	H-X1	-29.090	-10.999	-27.983	-9.676	-18.277	-0.186	-19.697	-1.389	-17.678	0.413	-18.321	-0.014
	H-X2	-3.711	-0.395	-3.450	-0.131	-2.908	0.407	-3.406	-0.087	-3.255	0.060	-3.308	0.011
	H-X3	-1.272	-0.733	-0.623	-0.086	-0.609	-0.070	-0.482	0.055	-0.529	0.010	-0.537	0.001
	X-HH	0.320	1.092	0.047	0.839	-1.125	-0.352	-0.789	0.003	-0.739	0.034	-0.789	0.003
E_{SAPT}^{corr}	X-X	0.068	0.501	0.366	0.799	-0.522	-0.089	-0.442	-0.009	-0.429	0.004	-0.431	0.002
	H-H	-5.030	1.154	-5.827	0.553	-5.268	0.916	-5.999	0.381	-5.617	0.566	-6.247	0.133
	H-X1	-0.989	9.818	-10.458	5.217	-5.191	5.617	-12.293	3.383	-8.203	2.604	-15.005	0.671
	H-X2	-0.522	3.644	-3.614	1.838	-1.882	2.284	-4.294	1.158	-2.865	1.301	-5.131	0.322
	H-X3	-0.388	1.364	-1.403	0.708	-0.897	0.856	-1.711	0.401	-1.227	0.525	-1.983	0.128
E_{int}	X-HH	-0.649	3.432	-3.194	1.772	-1.616	2.465	-4.477	0.488	-2.444	1.637	-4.477	0.488
	X-X	-1.927	2.360	-3.365	1.336	-2.649	1.638	-3.794	0.907	-3.121	1.166	-4.270	0.432
	H-H	22.298	0.752	21.623	0.502	22.061	0.514	21.451	0.329	21.711	0.165	21.203	0.081
	H-X1	14.957	10.969	4.168	5.292	10.756	6.768	2.333	3.457	7.743	3.756	-0.379	0.745
	H-X2	-16.297	3.784	-19.301	1.984	-17.657	2.424	-19.981	1.304	-18.640	1.441	-20.817	0.468
	H-X3	-13.752	1.288	-14.564	0.748	-14.260	0.780	-14.872	0.441	-14.590	0.449	-15.144	0.168
	X-HH	-2.224	3.239	-4.524	1.797	-3.191	2.273	-5.808	0.514	-4.019	1.445	-5.808	0.514
	X-X	13.590	2.742	11.784	1.342	12.868	2.020	11.355	0.913	12.396	1.548	10.879	0.438

Energien in kJ/mol; $\Delta = E - E_{DC+b}$.

Tabelle E.8: Die mit SAPT berechneten Energiebeiträge (in kJ/mol) der Hartree-Fock-Korrektur, des SAPT-Korrelationsbeitrages und der SAPT-Wechselwirkungsenergie in unterschiedlichen Basisfunktions-Teilsätzen des apVDZ- und apVTZ-Basisatzes mit Bondfunktionen. Die mit Δ bezeichneten Spalten geben die Differenz des jeweiligen Basis-Teilsatzes zum DC+b-Basis-Teilsatz in dem entsprechenden Basisatz an. Mit “comb” werden die Resultate mit dem in Kapitel 5.5.4 beschriebenen Basis-Teilsatz-Kombinationsschema bezeichnet. Diese Tabelle enthält einen Teil der zu Abbildung 5.5 gehörigen numerischen Daten.

		MC+b		comb		MC+b+f		DC+b	
		apVDZ	Δ	apVDZ	Δ	apVDZ	Δ	apVDZ	apVTZ
$\delta_{int,resp}^{HF}$	H-H	-0.776	0.594	-0.936	0.425	-1.000	0.370	-1.434	-0.072
	H-X1	-23.696	-5.604	-19.885	-1.578	-19.428	-1.337	-19.771	-1.464
	H-X2	-4.347	-1.031	-4.404	-1.085	-3.048	0.268	-3.552	-0.233
	H-X3	-0.209	0.330	-0.362	0.176	-0.533	0.006	-0.523	0.015
	X-HH	-2.348	-1.576	-1.597	-0.805	-0.932	-0.160	-0.815	-0.023
	X-X	-1.200	-0.767	-0.813	-0.380	-0.904	-0.471	-0.448	-0.015
E_{SAPT}^{corr}	H-H	-5.996	0.187	-6.206	0.174	-6.335	-0.151	-6.340	0.040
	H-X1	-8.871	1.937	-13.720	1.956	-9.306	1.502	-14.444	1.232
	H-X2	-3.258	0.907	-5.038	0.415	-3.770	0.395	-5.248	0.205
	H-X3	-1.612	0.140	-2.013	0.098	-1.560	0.192	-2.034	0.077
	X-HH	-3.382	0.699	-4.611	0.354	-3.696	0.385	-4.843	0.123
	X-X	-3.685	0.602	-4.452	0.250	-4.058	0.229	-4.657	0.045
E_{int}	H-H	21.734	0.187	21.295	0.174	21.395	-0.151	21.161	0.040
	H-X1	5.924	1.937	0.831	1.956	5.490	1.502	0.107	1.232
	H-X2	-19.173	0.907	-20.870	0.415	-19.685	0.395	-21.081	0.205
	H-X3	-14.900	0.140	-15.215	0.098	-14.847	0.192	-15.235	0.077
	X-HH	-4.765	0.699	-5.967	0.354	-5.079	0.385	-6.199	0.123
	X-X	11.450	0.602	10.691	0.250	11.077	0.229	10.486	0.045

Energien in kJ/mol; $\Delta = E - E_{DC+b}$.

Anhang F

Das OOFit-Programm

Das zum Fitten und Berechnen der Potentialenergieflächen aus dieser Arbeit entworfene, etwa 80000 Zeilen umfassende, objektorientierte C++-Programm wurde OOFit genannt. An dieser Stelle soll zunächst kurz der Aufbau bzw. die Funktionsweise von OOFit erläutert werden. Anschließend soll auf den Funktionsumfang von OOFit eingegangen werden.

F.1 Aufbau von OOFit

In OOFit werden die Möglichkeiten von C++ zur objektorientierten Programmierung und Templates benutzt [220]. Von zentraler Bedeutung in OOFit sind die Klassen `MolecSys` und `MolecSys_T_adapt`. `MolecSys` enthält die Koordinaten und lokalen Koordinatensysteme aller Atome bzw. Sites in einem Molekülsystem. `MolecSys_T_adapt` enthält zusätzlich Arrays für die elektrostatischen Wechselwirkungstensoren der multipolentwickelten Wechselwirkungsenergien zwischen den Sites bzw. Atomen unterschiedlicher Moleküle in dem Molekülsystem. Durch Memberfunktionen dieser Klassen können einzelne Moleküle in dem Molekülsystem gedreht und verschoben werden. In diesem Fall müssen anschließend in `MolecSys_T_adapt` die elektrostatischen Wechselwirkungstensoren durch Aufrufen der entsprechenden Memberfunktionen neu berechnet werden. `MolecSys` ist Basisklasse für alle intermolekularen Wechselwirkungsenergiemodelle, die keine elektrostatischen Wechselwirkungstensoren benötigen und `MolecSys_T_adapt` Basisklasse für die von der multipolentwickelten Wechselwirkungsenergie abgeleiteten Wechselwirkungsenergiemodelle. Die Klassen der ungedämpften multipolentwickelten Wechselwirkungsenergiebeiträge erhält man durch Ableiten von `MolecSys_T_adapt`, indem man Attribute für die Multipolmomente bzw. für die Multipolpolarisierbarkeiten einfügt. Die verwendeten isotropen und anisotropen Parameter werden in der Regel eingefügt, indem man von der betreffenden Klasse und von der Klasse `MolecSys_IsoAniso_Param` ableitet.

Alle nichtlinearen Optimierungen werden mit einer Simulated-Annealing-Routine durchgeführt, die als Argument ein Objekt der Klasse `Simanneal_adapt` verwendet. `Simanneal_adapt` ist eine rein virtuelle Basisklasse, von der die Klassen der Fitmodelle abgeleitet werden. Die Klasse `Simanneal_adapt` verlangt, daß in den von ihr abgeleiteten Klassen die Memberfunktionen `::eval_energy`, welche die Wechselwirkungsenergie berechnet, `::X`, welche den Parametervektor liefert, `::fromX`, welche anhand eines gegebenen Parametervektors die Parameter in der entsprechenden Klasse überschreibt, und `::outputf`, welche die Parameter formatiert ausdrückt, vorhanden sind. Sind die betreffenden Klassen der Fitmodelle von `MolecSys_IsoAniso_Param` abgeleitet worden, so sind die Memberfunktionen `::X` und `::fromX` bereits implementiert und brauchen in der Regel nicht erneut geschrieben werden.

F.2 Funktionalitäten von OOFit

OOFit enthält eine Wrapper-Template-Klasse, die es ermöglicht, auf allozierte eindimensionale und mehrdimensionale Arrays nach der Indizierungsordnung von C oder Fortran zuzugreifen, was nützlich ist, wenn man in dem C++-Programm in Fortran geschriebene Matrixverarbeitungsroutinen aufrufen will. Die Speicherverwaltung der Arrays wird hierbei allerdings nicht von der Wrapper-Klasse erledigt. Man kann sich von diesen Wrapper-Klassen auch die Wrapper-Klassen der Untermatrizen niedrigerer Dimension direkt erzeugen lassen.

In OOFit wurden effiziente rekursive Algorithmen zur Berechnung von Wigner-3j-Symbolen [221] und von Wigner-Rotationsmatrizen [222] implementiert. Die Wigner-3j-Symbole werden bei Start von OOFit einmalig berechnet und einer Singleton-Klasse [223] abgespeichert. Danach werden diese abgespeicherten Wigner-3j-Symbole verwendet, ohne neu berechnet werden zu müssen. Bei der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungstensoren (8.39), (8.38) werden drei Arrays von Wigner-Rotationsmatrizen mit allen Quantenzahlen bis hinauf zur höchsten benötigten Drehimpulsquantenzahl rekursiv berechnet und abgespeichert und dann schließlich anhand dieser Arrays von Wigner-Rotationsmatrizen die elektrostatischen Wechselwirkungstensoren erzeugt, so daß diese bis hinauf zu beliebigen Quantenzahlen schnell und effizient berechnet werden können. In OOFit wurden ferner die Klassen zur Berechnung der multipolentwickelten Einzentren- und Mehrzentren- elektrostatischen, Induktions- und Dispersionswechselwirkungsenergien implementiert. OOFit hat zudem Routinen zur Konversion von kartesischen in sphärische Multipolmomente und zur Darstellung von Multipolmomenten in verschobenen oder rotierten Koordinatensystemen.

OOFit hat ferner Routinen zum linearen Least Squares Fit von in Gaussian [205] Cube Files dargestellten Elektronendichten, Routinen zur Berechnung von Zweizentren-Slater-Überlappungs- [200] und -Coulomb-Integralen [199], Routinen zur Berechnung von elektrostatischen- und Induktionswechselwirkungen in einer Gauß-1s-Basis sowie Routinen zur globalen Optimierung mit einem schrittweisenadaptierenden Simulated-Annealing, das keine Energiegradienten benötigt.

OOFit kann ferner die numerischen Gradienten und Hessians der intermolekularen Wechselwirkungsenergien berechnen und besitzt ein Interface zu dem ORIENT-Programm [218] von Stone et al., so daß die Möglichkeit gegeben ist, durch Aufrufen von OOFit über ORIENT zweite Virialkoeffizienten mit numerischen Gradienten zu berechnen und Sattelpunkte auf der intermolekularen Potentialenergiefläche mit Hilfe von numerischen Gradienten und Hessians zu lokalisieren.

Anhang G

Quantentheorie des Drehimpulses

In diesem Anhang soll die Quantentheorie des Drehimpulses kurz dargestellt werden, um die in dieser Arbeit benötigten diesbezüglichen Formeln leicht zugänglich zu machen und um die hier verwendete Konvention für die Rotationen um die Eulerwinkel festzulegen.

G.1 Legendre-Funktionen und Kugelflächenfunktionen

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sind die Eigenfunktionen der Differentialgleichungen

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{und} \quad (\text{G.1})$$

$$\mathbf{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{G.2})$$

Hierbei ist

$$\mathbf{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (\text{G.3})$$

das Quadrat des Drehimpulsoperators und

$$\mathbf{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{G.4})$$

die z -Komponente des Drehimpulsoperators in sphärischen Polarkoordinaten. Für $Y_{lm}(\theta, \phi)$ wird der Ansatz

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = N(l, m) \Phi_m(\phi) \Theta_{lm}(\theta) \quad (\text{G.5})$$

gemacht, wobei $N(l, m)$ eine Normalisierungskonstante ist, die gewährleistet, daß

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \phi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1 m_2} \quad (\text{G.6})$$

erfüllt ist. Wie sich leicht zeigen läßt, ist

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi}. \quad (\text{G.7})$$

Aus (G.1) mit (G.3) und (G.7) ergibt sich für $\Theta(\theta)$ die Differentialgleichung:

$$-\frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - m^2 \right] \Theta(\theta) = l(l+1) \Theta(\theta). \quad (\text{G.8})$$

Durch die Substitution $z = \cos \theta \rightarrow \sin \theta \frac{d}{d\theta} = (z^2 - 1) \frac{d}{dz}$ erhält man hieraus die verallgemeinerte oder zugeordnete Legendresche Differentialgleichung:

$$\left[\frac{d}{dz} (1 - z^2) \frac{d}{dz} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) \right] \Theta(z) = 0. \quad (\text{G.9})$$

Für den Spezialfall $m = 0$ wird diese Differentialgleichung zu der gewöhnlichen Legendreschen Differentialgleichung:

$$\left[\frac{d}{dz} (1 - z^2) \frac{d}{dz} + l(l+1) \right] \Theta(z) = 0, \quad (\text{G.10})$$

deren Lösungen die Legendre-Polynome P_l sind:

$$P_l(z) = \sum_{k=0}^{[l/2]} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} z^{l-2k} \quad (\text{G.11})$$

mit

$$[l/2] = \begin{cases} \frac{l}{2} & \text{für } x \text{ gerade} \\ \frac{l-1}{2} & \text{für } x \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (\text{G.12})$$

Man beachte, daß die Legendre-Polynome orthogonal, aber nicht normiert sind:

$$\int_{-1}^1 P_{l'}(z) P_l(z) dz = \frac{2}{2l+1} \delta_{l'l}. \quad (\text{G.13})$$

Ausgedrückt durch diese Funktionen sind die Lösungen der zugeordneten Legendreschen Differentialgleichung, die sogenannten zugeordneten Legendreschen Funktionen $P_{lm}(z)$, für positive m :

$$P_{lm}(z) = v(z) = (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_l(z). \quad (\text{G.14})$$

Die $P_{lm}(z)$ mit negativem m erhält man dann nach:

$$P_{l(-m)}(z) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_{lm}(z). \quad (\text{G.15})$$

Setzt man nun in (G.5) $\Theta_{lm}(\theta) = P_{lm}(\cos \theta)$ und bestimmt $N(l, m)$ gemäß (G.6), erhält man:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (\text{G.16})$$

Der Faktor $(-1)^m$ in obiger Gleichung ist erforderlich, damit die Phasenkonvention von Condon und Shortley [224] erfüllt ist. Für die komplex konjugierten Kugelflächenfunktionen gilt dann:

$$Y_{lm}^*(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l(-m)}(\theta, \phi). \quad (\text{G.17})$$

G.1.1 Reelle Kugelflächenfunktionen

Da der Wert einer komplexen Kugelflächenfunktion aus zwei Zahlen besteht, nämlich aus der reellen und der imaginären Komponente, ist es bequemer, reelle Kugelflächenfunktionen $Y_{l\kappa}$ zu benutzen, von denen Sinus- und Cosinus-Komponenten existieren. Diese sind entsprechende Linearkombinationen der komplexen Kugelflächenfunktionen:

$$Y_{lmc} = b_m Y_{lm} + b_{-m} Y_{l(-m)}, \quad (\text{G.18})$$

$$iY_{lms} = b_m Y_{lm} - b_{-m} Y_{l(-m)} \quad (\text{G.19})$$

mit

$$b_m = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\frac{1}{2}}, & m > 0 \\ \frac{1}{2}, & m = 0 \\ \sqrt{\frac{1}{2}}, & m < 0. \end{cases} \quad (\text{G.20})$$

Die Rücktransformation zu komplexen Kugelflächenfunktionen erfolgt nach:

$$Y_{lm} = \frac{Y_{lmc} + iY_{lms}}{2b_m}. \quad (\text{G.21})$$

So wie die komplexen Kugelflächenfunktionen Y_{lm} proportional zu $e^{im\phi}$ sind, sind die Cosinus-Komponenten Y_{lmc} proportional zu $\cos(m\phi)$ und die Sinus-Komponenten Y_{lms} proportional zu $\sin(m\phi)$. Die Beziehung zwischen einer Summe von Produkten zweier Größen mit komplexen Indizes und einer Summe von Produkten zweier Größen mit reellen Indizes ist laut [163], Kapitel B4:

$$\sum_m (-1)^m A_{l(-m)} B_{lm} = \sum_{\kappa} A_{l\kappa} B_{l\kappa}, \quad (\text{G.22})$$

wobei κ über 0, alle mc und alle ms läuft.

G.1.2 Von den Kugelflächenfunktionen abgeleitete Funktionen

Oft ist es bequemer, statt der Kugelflächenfunktionen die renormalisierten Kugelflächenfunktionen zu benutzen

$$C_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{G.23})$$

denn mit ihnen lassen sich die sogenannten regulären ($R_{lm}(\mathbf{r})$) und irregulären ($I_{lm}(\mathbf{r})$) Kugelfunktionen einfach definieren als

$$R_{lm}(\mathbf{r}) = r^l C_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{G.24})$$

$$I_{lm}(\mathbf{r}) = r^{-l-1} C_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{G.25})$$

Oft definiert man ferner die "solid Harmonics" \mathcal{Y}_{lm}

$$\mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}) = r^l Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{G.26})$$

so daß

$$R_{lm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}). \quad (\text{G.27})$$

Wie bei den Kugelflächenfunktionen gibt es zusätzlich zu den komplexen Funktionen C_{lm} , R_{lm} , I_{lm} , \mathcal{Y}_{lm} deren reelle Analoga $C_{l\kappa}$, $R_{l\kappa}$, $I_{l\kappa}$, $\mathcal{Y}_{l\kappa}$. Der Zusammenhang zwischen den reellen und den entsprechenden komplexen Funktionen ist identisch mit dem Zusammenhang zwischen den reellen und komplexen Kugelflächenfunktionen.

G.1.3 Additionstheoreme

Wenn (θ_1, ϕ_1) und (θ_2, ϕ_2) zwei unterschiedliche Richtungen im sphärischen Koordinatensystem bezeichnen, wobei diese beiden Richtungen einen Winkel von γ aufspannen, so gilt das folgende Additionstheorem:

$$\begin{aligned} P_l(\cos \gamma) &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{k=-l}^l Y_{lk}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lk}(\theta_2, \phi_2) \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{k=-l}^l (-1)^k Y_{l(-k)}(\theta_1, \phi_1) Y_{lk}(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (\text{G.28})$$

oder ausgedrückt durch renormalisierte Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} P_l(\cos \gamma) &= \sum_{k=-l}^l C_{lk}^*(\theta_1, \phi_1) C_{lk}(\theta_2, \phi_2) \\ &= \sum_{k=-l}^l (-1)^k C_{l(-k)}(\theta_1, \phi_1) C_{lk}(\theta_2, \phi_2). \end{aligned} \quad (\text{G.29})$$

Für eine Herleitung dieser Beziehung sei auf [225], Kapitel 12.8 verwiesen.

Von besonderer Wichtigkeit ist diese Formel für die Entwicklung eines an einem Punkt \mathbf{r}_1 herrschenden Potentials, das von einer Einheitsladung an der Stelle \mathbf{r}_2 herrührt ([226], Kapitel 3.3):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \gamma), \quad (\text{G.30})$$

wobei $r_{<}$ bzw. $r_{>}$ die kleinere bzw. größere der beiden Größen $|\mathbf{r}_1|$ und $|\mathbf{r}_2|$ darstellt und γ der Winkel zwischen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 ist. Durch Einsetzen von (G.28) erhält man aus dieser Gleichung:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} (-1)^m Y_{l(-m)}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2) \quad (\text{G.31})$$

oder

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} (-1)^m C_{l(-m)}(\theta_1, \phi_1) C_{lm}(\theta_2, \phi_2). \quad (\text{G.32})$$

Für die regulären Kugelfunktionen an der Position eines Ortsvektors $\mathbf{r} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ existiert folgendes Additionstheorem ([163], Formel 2.7.3 sowie [175], Anhang 6):

$$R_{LM}(\mathbf{r}) = \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \delta_{l_1+l_2, L} (-1)^{L+M} \sqrt{\frac{(2L+1)!}{(2l_1)!(2l_2)!}} R_{l_1 m_1}(\mathbf{a}) R_{l_2 m_2}(\mathbf{b}) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}. \quad (\text{G.33})$$

In diesem Fall ist $L = l_1 + l_2$. Setzt man nun den Ausdruck für das Wigner-3j-Symbol mit $L = l_1 + l_2$ in die obige Formel ein, läßt sich ein Ausdruck für eine verschobene reguläre Kugelfunktion herleiten [163]:

$$R_{lk}(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = \sum_{l'=0}^l \sum_{k'=-l'}^{l'} \left[\begin{pmatrix} l+k \\ l'+k' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l-k \\ l'-k' \end{pmatrix} \right]^{1/2} R_{l'k'}(\mathbf{r}) R_{(l-l')(k-k')}(-\mathbf{c}). \quad (\text{G.34})$$

G.1.4 Die \mathcal{Y}_{lm} und $\mathcal{Y}_{l\kappa}$ ausgedrückt durch kartesische Komponenten

An dieser Stelle seien nur die Formeln für die Zusammenhänge zwischen den "solid Harmonics" in sphärischen und kartesischen Koordinaten gegeben. Für die Ansätze zur Herleitung dieser Relationen sei lediglich erwähnt, daß man für die komplexen \mathcal{Y}_{lm} Drehimpuls-Leiteroperatoren (ausgedrückt in kartesischen Koordinaten) verwendet und daß man für die reellen $\mathcal{Y}_{l\kappa}$ folgende Beziehungen benutzen kann:

$$\text{Re} \{ (x + iy)^{|m|} \} = \sum_{v=0}^{\lfloor \frac{|m|}{2} \rfloor} (-1)^v \begin{pmatrix} |m| \\ 2v \end{pmatrix} x^{|m|-2v} y^{2v}, \quad (\text{G.35})$$

$$\text{Im} \{ (x + iy)^{|m|} \} = \sum_{v=\frac{1}{2}}^{\lfloor \frac{|m|-1}{2} \rfloor + \frac{1}{2}} (-1)^{v-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} |m| \\ 2v \end{pmatrix} x^{|m|-2v} y^{2v}. \quad (\text{G.36})$$

Die Bedeutung der eckigen Klammern wird in Anhang H, 1 erläutert.

Für weitere Details sei auf [227], Kapitel 6.4.2 - 6.4.4, Exercise/Solution 6.2 - 6.4 verwiesen.

Für die komplexen \mathcal{Y}_{lm} lautet der Zusammenhang:

$$\mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}) = N_{lm} [x + \text{sgn}(m)iy]^{|m|} \sum_{t=0}^{\lfloor \frac{l-|m|}{2} \rfloor} C_t^{lm} (x^2 + y^2)^t z^{l-2t-|m|}, \quad (\text{G.37})$$

$$C_t^{lm} = \left(-\frac{1}{4} \right)^t \begin{pmatrix} l-t \\ |m|+t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ t \end{pmatrix}, \quad (\text{G.38})$$

$$N_{lm} = (-1)^{\frac{(m+|m|)}{2}} \frac{1}{2^{|m|} l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} (l+|m|)! (l-|m|)!}. \quad (\text{G.39})$$

Die Bedeutung der Funktion $\text{sgn}(m)$ wird in Anhang H, 3 erläutert.

Für die reellen $\mathcal{Y}_{l\kappa}$ gilt:

$$\kappa = kc \Leftrightarrow m = k, \quad (\text{G.40})$$

$$\kappa = ks \Leftrightarrow m = -k, \quad (\text{G.41})$$

$$\mathcal{Y}_{l\kappa}(\mathbf{r}) = N_{l\kappa} \sum_{t=0}^{\lfloor \frac{l-|m|}{2} \rfloor} \sum_{u=0}^t \sum_{v=v_m}^{\lfloor \frac{|m|}{2} - v_m \rfloor + v_m} C_{tuv}^{lm} x^{2t+|m|-2(u+v)} y^{2(u+v)} z^{l-2t-|m|}, \quad (\text{G.42})$$

$$C_{tuv}^{lm} = (-1)^{t+v-v_m} \left(\frac{1}{4} \right)^t \begin{pmatrix} l \\ t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l-t \\ |m|+t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |m| \\ 2v \end{pmatrix}, \quad (\text{G.43})$$

$$N_{l\kappa} = \frac{1}{2^{|m|} l!} \sqrt{\frac{2(l+|m|)! (l-|m|)!}{2^{\delta_{0m}}}}, \quad (\text{G.44})$$

$$v_m = \begin{cases} 0 & m \geq 0 \\ \frac{1}{2} & m < 0. \end{cases} \quad (\text{G.45})$$

G.2 Quantenmechanische Rotationsoperatoren

Bei der Beschreibung quantenmechanischer Rotationsoperatoren in der Literatur (z.B. [162, 175, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237]) existiert das Problem, daß bei deren Definition unterschiedliche Konventionen für die Art der Rotation und die Eulerwinkel angenommen wurden:

- Die Rotationen können als aktiv (Rotation des Systems bei feststehendem Koordinatensystem) oder als passiv (das Koordinatensystem rotiert zusammen mit dem System) betrachtet werden.
- Die Rotation um die Eulerwinkel ϕ , θ , ψ um die unterschiedlichen Achsen kann in ihrer Reihenfolge vertauscht sein.
- Die Rotationen können im mathematisch positiven Sinne (d. h. in Gegenuhreigersinn) erfolgen oder nicht.

In diesem Kapitel sei lediglich auf die hier verwendeten Konventionen eingegangen. Hinsichtlich einer ausführlicheren Diskussion unterschiedlicher Konventionen sei auf die Artikel [238] und [239] verwiesen.

G.2.1 Wahl der Eulerwinkel

G.2.1.1 Passive Rotationen

Das ursprüngliche Koordinatensystem (x, y, z) wird durch die drei aufeinanderfolgenden, im mathematisch positiven Sinne ausgeführten Rotationen auf das Koordinatensystem (x'', y'', z'') abgebildet (Abb. G.1):

1. Rotation um ϕ um die z -Achse : $y \rightarrow y'$.
2. Rotation um θ um die y' -Achse: $z \rightarrow z''$.
3. Rotation um ψ um die z'' -Achse.

Bei der passiven Rotation wird ein Punkt mit den Koordinaten (r_x, r_y, r_z) im nicht rotierten Koordinatensystem (x, y, z) zum Punkt $(r_{x''}, r_{y''}, r_{z''})$ im rotierten Koordinatensystem (x'', y'', z'') :

$$\begin{pmatrix} r_{x''} \\ r_{y''} \\ r_{z''} \end{pmatrix} = \mathcal{P}(\phi, \theta, \psi) \cdot \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix}. \quad (\text{G.46})$$

Es läßt sich nun zeigen, daß für die zugehörige Abbildungsmatrix $\mathcal{P}(\phi, \theta, \psi)$ gilt [238]:

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & \sin \phi \cos \theta \cos \psi + \cos \phi \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{G.47})$$

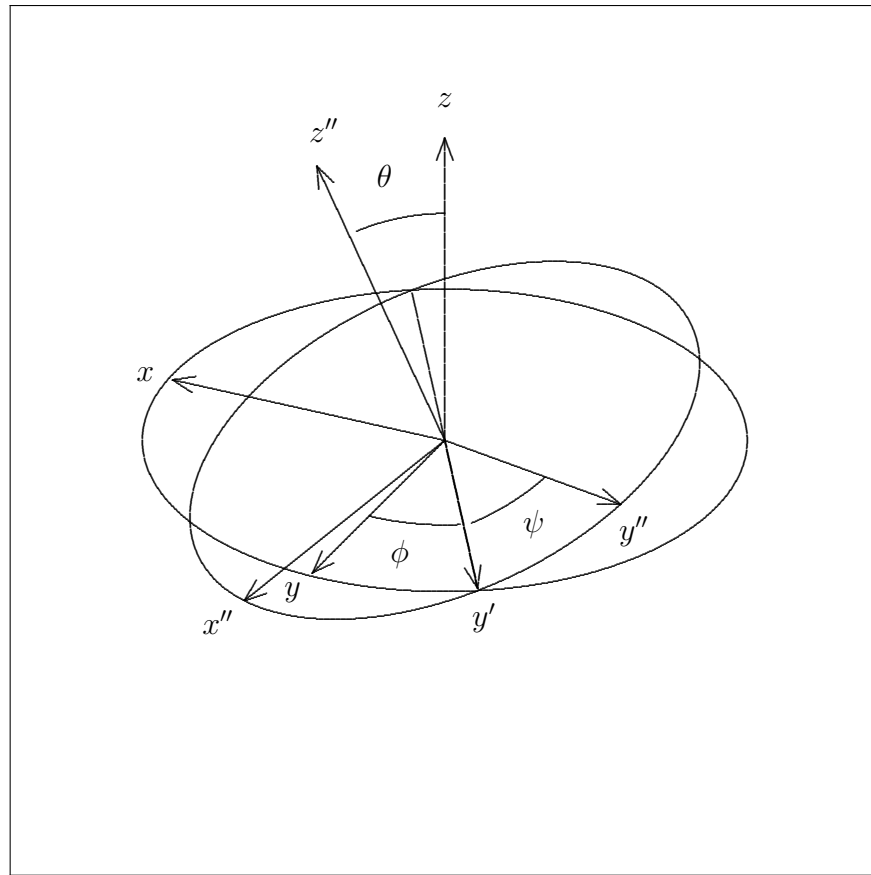


Abbildung G.1: Euler-Rotation um die Winkel ϕ , θ , ψ

G.2.1.2 Aktive Rotationen

Ein Punkt P habe vor der Rotation die Koordinaten (x_P, y_P, z_P) und nach der Rotation die Koordinaten (x''_P, y''_P, z''_P) . Wie gesagt verdreht sich hierbei das Koordinatensystem (x, y, z) nicht.

1. Rotation um ψ um die z -Achse des festen Koordinatensystems.
2. Rotation um θ um die y -Achse des festen Koordinatensystems.
3. Rotation um ϕ um die z -Achse des festen Koordinatensystems.

Die Rotationsmatrix für die Rotation um ϕ um die z -Achse des festen Koordinatensystems lautet:

$$\mathcal{R}_z(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{G.48})$$

Für die Rotationsmatrix für die Rotation um ϕ um die y -Achse des festen Koordinatensystems gilt:

$$\mathcal{R}_y(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}. \quad (\text{G.49})$$

Die Rotationsmatrix für aktive Rotationen gemäß obiger Konvention ist dann:

$$\mathcal{A}(\phi, \theta, \psi) = \mathcal{R}_z(\phi) \cdot \mathcal{R}_y(\theta) \cdot \mathcal{R}_z(\psi), \quad (\text{G.50})$$

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & -\cos \phi \cos \theta \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta \cos \psi + \cos \phi \sin \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta \cos \psi & \sin \theta \sin \psi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{G.51})$$

Diese Matrix bildet einen Punkt \vec{r} mit den Koordinaten r_x, r_y, r_z vor der aktiven Rotation auf den entsprechenden Punkt \vec{r}' nach der aktiven Rotation mit den Koordinaten r'_x, r'_y, r'_z ab:

$$\begin{pmatrix} r'_x \\ r'_y \\ r'_z \end{pmatrix} = \mathcal{A}(\phi, \theta, \psi) \cdot \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix}. \quad (\text{G.52})$$

G.2.1.3 Vergleich der obigen Konventionen für aktive und passive Rotationen

Die obige Konvention für passive Rotationen, ausgedrückt durch aktive Rotationen, lautet (vgl. Formel (6) in [238]):

1. Rotation um $-\phi$ um die z -Achse des festen Koordinatensystems.
2. Rotation um $-\theta$ um die y -Achse des festen Koordinatensystems.
3. Rotation um $-\psi$ um die z -Achse des festen Koordinatensystems.

Durch Vergleich der Ausdrücke für \mathcal{A} und \mathcal{P} sieht man, daß \mathcal{A} und \mathcal{P} zueinander transponierte Matrizen sind. Da Rotationsmatrizen unitär und reell sind, heißt das, daß \mathcal{A} und \mathcal{P} invers zueinander sind:

$$\mathcal{P}(\phi, \theta, \psi) = \mathcal{A}^{-1}(\phi, \theta, \psi). \quad (\text{G.53})$$

Somit gilt entsprechend (G.50) für \mathcal{P} :

$$\mathcal{P}(\phi, \theta, \psi) = \mathcal{R}_z(-\psi) \mathcal{R}_y(-\theta) \mathcal{R}_z(-\phi), \quad (\text{G.54})$$

während für die aktiven Rotationen, wie bereits erwähnt, gilt:

$$\mathcal{A}(\phi, \theta, \psi) = \mathcal{R}_z(\phi) \cdot \mathcal{R}_y(\theta) \cdot \mathcal{R}_z(\psi).$$

G.2.2 Rotationsoperatoren in der Quantenmechanik - Wignersche Rotationsmatrizen

Die aktiven Rotationen $R_z(\phi)$, $R_y(\theta)$ und $R_z(\psi)$ entsprechen den quantenmechanischen Rotationsoperatoren $\mathcal{O}_\phi^{A,z}$, $\mathcal{O}_\theta^{A,y}$ und $\mathcal{O}_\psi^{A,z}$ [162]:

$$R_z(\phi) \leftrightarrow \mathcal{O}_\phi^{A,z} = \exp(-i\phi \mathbf{L}_z), \quad (\text{G.55})$$

$$R_y(\theta) \leftrightarrow \mathcal{O}_\theta^{A,y} = \exp(-i\theta \mathbf{L}_y), \quad (\text{G.56})$$

$$R_z(\psi) \leftrightarrow \mathcal{O}_\psi^{A,z} = \exp(-i\psi \mathbf{L}_z). \quad (\text{G.57})$$

Damit gilt nach (G.50) für den quantenmechanischen Rotationsoperator, der der aktiven Rotation $\mathcal{A}(\phi, \theta, \psi)$ entspricht:

$$\mathcal{A}(\phi, \theta, \psi) \leftrightarrow \mathcal{O}_{\phi\theta\psi}^A = \exp(-i\phi\mathbf{L}_z) \exp(-i\theta\mathbf{L}_y) \exp(-i\psi\mathbf{L}_z). \quad (\text{G.58})$$

In dieser Arbeit wird ausschließlich mit aktiven Rotationen gearbeitet. Für die aktive Rotation einer Kugelflächenfunktion mit $\mathcal{O}_{\phi\theta\psi}^A$ gilt dann:

$$\mathcal{O}_{\phi\theta\psi}^A |Y_{lm}(\vec{r})\rangle = \sum_{l'm'} |Y_{l'm'}(\vec{r})\rangle \langle Y_{l'm'}(\vec{r}) | \mathcal{O}_{\phi\theta\psi}^A |Y_{lm}(\vec{r})\rangle. \quad (\text{G.59})$$

Hierbei wurde die Auflösung der Identität benutzt:

$$\mathbf{1} = \sum_{l'm'} |Y_{l'm'}(\vec{r})\rangle \langle Y_{l'm'}(\vec{r})|.$$

Der Ausdruck $\langle l'm' | \mathcal{O}_{\phi\theta\psi}^A | lm \rangle$ ist nur bei $l = l'$ ungleich Null und entspricht den Wignerschen Rotationsmatrizen $D_{m'm}^l(\phi, \theta, \psi)$. Mit (G.58) erhält man:

$$D_{m'm}^l(\phi, \theta, \psi) = \langle lm' | e^{-i\phi l_z} e^{-i\theta l_y} e^{-i\psi l_z} | lm \rangle. \quad (\text{G.60})$$

Weil nun $|lm'\rangle$ und $|lm\rangle$ Eigenfunktionen von l_z sind, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$D_{m'm}^l = e^{-i(\phi m' + \psi m)} \langle lm' | e^{-i\theta l_y} | lm \rangle = e^{-i(\phi m' + \psi m)} d_{m'm}^l(\theta). \quad (\text{G.61})$$

Der Ausdruck für $d_{m'm}^l(\theta)$ ist, wie in [231], Kapitel 15 hergeleitet:

$$\begin{aligned} d_{m'm}^l(\theta) = \sum_t (-1)^t \frac{\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!}}{(l-m'-t)!(l+m-t)!t!(t+m'-m)!} \\ \cdot \left(\cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \right)^{2l+m-m'-2t} \cdot \left(\sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \right)^{2l+m'-m}. \end{aligned} \quad (\text{G.62})$$

([231], Formel 15.27). Eine Literaturstelle, die mehrere alternative Herleitungsverfahren dieses Ausdruckes vorstellt, ist [228]. Die Summe in (G.62) läuft über alle ganzzahligen Werte t , für die die in den Summanden auftretenden Faktoren einen Sinn haben ($0! = 1$).

G.2.3 Kopplung von Drehimpulsen - Wigner-3j-Symbole

Gegeben seien zwei Drehimpulse l_1 und l_2 mit den z -Komponenten m_1 und m_2 , die zu einem Gesamtdrehimpuls L mit der z -Komponente M koppeln. Aufgrund der Unschärferelationen und der Kommutatoreigenschaften für Drehimpulse läßt sich ein solcher Zustand auf zwei unterschiedliche Weisen beschreiben:

1. $|l_1 l_2 LM\rangle$.
2. $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$.

Ein Zustand, der durch $|l_1 l_2 LM\rangle$, also durch die Drehimpulsquantenzahlen der beiden gekoppelten Einzelsysteme l_1 und l_2 sowie durch die Quantenzahl des Drehimpulses des Gesamtsystems L und dessen Magnetquantenzahl M spezifiziert ist, läßt sich als eine Linearkombination von Zuständen $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$ schreiben, die durch die Drehimpuls- und Magnetquantenzahlen der

beiden gekoppelten Einzelsysteme l_1, m_1, l_2 und m_2 charakterisiert sind, wobei in dieser Linearkombination alle erlaubten Werte von m_1 und m_2 auftreten:

$$|l_1 l_2 LM\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle. \quad (\text{G.63})$$

Die Koeffizienten $C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L}$, genannt Clebsch-Gordan-Koeffizienten oder Vektor-Kopplungskoeffizienten, lassen sich durch Auflösung der Identität

$$\sum_{m_1, m_2} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \langle l_1 m_1 l_2 m_2| \quad (\text{G.64})$$

darstellen als

$$|l_1 l_2 LM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 LM\rangle, \quad (\text{G.65})$$

$$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 LM\rangle = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM\rangle. \quad (\text{G.66})$$

Der analytische Ausdruck für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten ist:

$$\begin{aligned} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} &= \delta(m_1 + m_2, M) \\ &\cdot \sqrt{\frac{(2L+1)(l_1+l_2-L)!(l_1-m_1)!(l_2-m_2)!(L-M)!(L+M)!}{(l_1+l_2+L+1)!(L+l_1-l_2)!(L+l_2-l_1)!(l_1+m_1)!(l_2+m_2)!}} \\ &\cdot \sum_t (-1)^{l_1-m_1+t} \frac{(l_1+m_1+t)!(L+l_2-m_1-t)!}{t!(L-M-t)!(l_1-m_1-t)!(l_2-L+m_1+t)!}. \end{aligned} \quad (\text{G.67})$$

Die Herleitung dieses Ausdrucks ist in [228] skizziert.

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind nicht symmetrisch hinsichtlich der drei beteiligten Drehimpulse. Daher hat man die Wigner-3j-Symbole definiert:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{l_1-l_2-m_3}}{\sqrt{2l_3+1}} \langle l_1 m_1, l_2 m_2 | l_3 - m_3 \rangle. \quad (\text{G.68})$$

Die Wigner-3j-Symbole verschwinden unter folgenden Bedingungen:

- Wenn $m_1 + m_2 + m_3 \neq 0$ ist.
- Wenn $m_1 > l_1$ oder $m_2 > l_2$ oder $m_3 > l_3$ ist.
- Wenn m_1, m_2 und m_3 allesamt Null sind und $l_1 + l_2 + l_3$ ungerade ist.
- Wenn die l 's nicht die Dreiecksungleichungen erfüllen, d. h. wenn $|l_j - l_k| \leq l_i \leq l_j + l_k$ für alle $\{i, j, k\} \in \{1, 2, 3\}$ nicht gilt.

Eine gerade Vertauschung der Spalten ändert das Vorzeichen der Wigner-3j-Symbole nicht:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_2 & l_3 & l_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_3 & l_1 & l_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{G.69})$$

Ungerade Vertauschungen von Spalten führen dagegen einen Phasenfaktor $(-1)^{l_1+l_2+l_3}$ ein:

$$\begin{pmatrix} l_2 & l_1 & l_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{l_1+l_2+l_3} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{G.70})$$

Ferner gilt:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{l_1+l_2+l_3} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{G.71})$$

Anhang H

Konventionen in den Formeln

1. $[k]$ = größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich k ist.
2. $\text{ceil}(k)$ ist die kleinste ganze Zahl, die größer oder gleich k ist.
- 3.

$$\text{sgn}(m) = \begin{cases} 1 & m \geq 0 \\ -1 & m < 0. \end{cases}$$

4. Die Doppelfakultät ist definiert als

$$\begin{aligned} (2k-1)!! &= (2k-1) \cdot (2k-3) \dots 3 \cdot 1, \\ (2k)!! &= (2k) \cdot (2k-2) \dots 4 \cdot 2 \end{aligned}$$

mit den speziellen Werten

$$(-1)!! = 1 \quad , \quad 0!! = 1.$$

Lebenslauf

Geburtsdatum : 26.06.1972

Geburtsort : Haselünne, Emsland

Eltern : Bernhard Torheyden, Elektroniker,

Edeltraut Torheyden, Hausfrau,

wohnhaft in:

Pfarrer - Gockel - Str. 5

49832 Andervenne

Schulbesuch

Grundschule Andervenne : Sommer 1979 – Sommer 1983

Orientierungsstufe Freren : Sommer 1983 – Sommer 1985

Gymnasium Leoninum, Handrup : Sommer 1985 – Sommer 1992

Wehrdienst : 01.07.1992 – 30.06.1993

Beginn des Chemiestudiums in Dortmund : Wintersemester 1993/94

Diplomvorprüfung : 17. Oktober 1995

Diplomarbeit : "Raman-Matrix-Spektren an Pnicogen-Clustern."

Diplomhauptprüfung : 12. Juni 1998

Beginn der Promotion in Düsseldorf : Oktober 1998

Fortsetzung der Promotion in Essen : Januar 2003